

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Anamarija Turković

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Anamarija Turković

**ELEKTROKROMIZAM GRAFENOV OKSID/POLIANILIN
KOMPOZITNIH MATERIJALA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Zoran Mandić, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Zoran Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Sveučilišta u Zagrebu

Doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, Fakultet kemijskog inženjerstva
i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog inženjerstva
i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem se mentoru dr. sc. Zoranu Mandiću na iznimnoj pristupačnosti, strpljenju, vođenju kroz rad, te na neizmjernoj pomoći kao i savjetima i sugestijama prilikom pisanja rada. Bilo mi je zadovoljstvo raditi s Vama.

Zahvaljujem se mag. ing. cheming Denisu Sačeru na uloženom trudu i vremenu te na neizmjernoj pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela rada. Također sam zahvalna na razumjevanju i strpljenju te na korisnim i kvalitetnim savjetima.

Zahvaljujem se cijelom Zavodu za elektrokemiju na ugodnom društvu tijekom izvođenja rada.

I veliko hvala mojoj obitelji na bezuvjetno podršci i pomoći kako u školovanju tako i u svakom segmentu moga života.

SAŽETAK RADA

U ovom radu ispitivala su se elektrokromatska svojstva kompozita grafenovog oksida i polianilina. U tu svrhu pripremale su se dvije vrste elektroda. Kao podloga korišteno je stakalce na kojem je nanesen vodljivi sloj indij kositrevog oksida (ITO staklo). Grafenov oksid korišten u ovom radu sintetiziran je iz grafita Staudenmaier metodom. Kompozitna elektroda pripravljena je nanošenjem sloja grafenovog oksida metodom „spincoating“ na ITO stakalce nakon čega je slijedio postupak elektropolimerizacije kojim se deponirao polianilin. Pripravljene elektrode testirale su se snimanjem UV/Vis spektara kod različitih oksidacijskih stanja polianilina.

Modifikacija grafenovog oksida kemijskom reakcijom anilina i kisikovih funkcionalnih skupina nije dala zadovoljavajuće rezultate zbog toga što nije došlo do funkcionalizacije kisikovih skupina. Za elektropolimerizaciju približno iste debljine sloja polianilina na ITO stakalce i elektrodu na kojoj je sloj GO/ITO prilikom cikličke voltametrije potreban je različit broj ciklusa zbog slabije vodljivosti GO u odnosu na ITO. Za uzorak PANI/ITO, iz UV/VIS spektra uočljiva je promjena apsorpcije prilikom promjene potencijala pri točno određenim valnim duljinama. Kod uzorka PANI/GO/ITO potencijal se povećava u cijelom dijelu spektra, a najveće promjene javljaju se kod 560 nm.

Ključne riječi: grafenov oksid, polianilin, ciklička voltametrija, UV/VIS spektroskopija

ABSTRACT

The aim of this paper is a determination of electrochromic properties of graphene oxide / polyaniline composite material. Two kinds of electrodes were prepared. The conductive indium tin oxide covered glass (ITO glass) was used as an electrode substrate. Graphene oxide used in this work was synthesized from the graphene through the Staudenmayer method. Composite electrode was prepared by spin coating of graphene oxide on ITO substrate and with subsequent electropolymerization of aniline from its solution by cyclic voltammetry. Prepared electrodes were tested by taking UV/Vis spectra at different oxidation states of polyaniline.

Graphene oxide modification by a chemical reaction of aniline and oxygen functional groups didn't produce satisfactory results. To reach the electropolymerization of the proportionally thick layer of aniline using the ITO glass and electrode containing the layer of GO/ITO during the cyclic voltammetry requires a different number of cycles due to GO's lower conductivity compared to ITO. For the sample of PANI/ITO, an absorption change of the UV/VIS spectra is obvious during the change of potential under the precisely determined wave lengths. Concerning the PANI/GO/ITO sample, the potential is increasing in the whole of the spectra, especially at the 560 nm.

Keywords: graphene oxide (GO), polyaniline (PANI), cyclic voltammetry, UV/VIS spectroscopy

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI UVOD.....	2
2.1. UGLJIK	2
2.2. GRAFEN	5
2.3. GRAFENOV OKSID	8
2.3.1. REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA.....	12
2.3.2. KEMIJSKA FUNKCIONALIZACIJA GRAFENOVA OKSIDA.....	14
2.4. POLIANILIN.....	16
2.5. ELEKTROKROMIZAM.....	19
2.6. METODE ISPITIVANJA.....	21
2.6.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA	21
2.6.2. UV/VIS SPEKTROSKOPIJA	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	26
3.1. KEMIČALIJE	26
3.2. PRIPRAVA GRAFENOVA OKSIDA.....	27
3.3. PRIPRAVA ELEKTRODA	30
3.4. ISPITIVANJE PRIPREMLJENIH ELEKTRODA	32
4. REZULTATI.....	33
5. RASPRAVA.....	37
6. ZAKLJUČAK	43
7. POPIS SIMBOLA	44
8. LITERATURA.....	45
9. ŽIVOTOPIS	47

1. UVOD

Danas se velika pažnja posvećuje dizajnu novih te razvoju postojećih funkcionalnih materijala i njihovih kompozita čija svojstva se mogu ugoditi tako da odgovaraju zahtjevima pojedine primjene.

Grafen je materijal koji izaziva veliku pažnju upravo zbog svojih svojstava. Jedno od istaknutijih svojstava je njegova električna vodljivost, a osim toga valja istaknuti i njegovu vlačnu čvrstoću, malu specifičnu težinu, elastična te optička svojstva. Svojstva grafena je moguće promijeniti na način da se grafen modificira nekim spojem kao što je npr. anilin. Osim modifikacije svojstva materijala mogu se promijeniti i pripravom kompozitnog materijala kao što je u ovom radu opisana priprava grafenov oksid/polianilin kompozita depozicijom anilina na slojevima grafenova oksida. Grafenu se pripisuju neke moguće primjene u području elektronike zbog njegove dobre vodljivosti električne struje te malih dimenzija. Predviđa se mogućnost korištenja grafena kao aktivnog materijala u novoj vrsti galvanskih članaka, visokofrekventnim tranzistorima, optoelektronici te fotonaponskim ćelijama.

Polianilin ima široku primjenu kao na primjer u elektrokatalizi, zaštiti od korozije, biosenzorima, sustavima za kontrolirano otpuštanje lijekova, elektrokemijskim pretvornicima energije te elektrokromatskim uređajima. Jedna od najznačajnijih njegovih primjena je kao vodljivi polimerni materijal za sekundarne članke kakvu se primjenjuju u Li/vodljivim polimerinim galvanskim člancima. Ovaj je materijal pogodan za galvanske članke zbog dobre redoks reverzibilnosti, stabilnosti na zraku i u vodenim otopinama, niske cijene te male specifične težine. Prilikom reakcija oksidacije polianilin se ne otapa niti ne dolazi do njegove pasivacije, dok kod reakcija redukcije nema nastanka površinskih produkata na elektrodi [13].

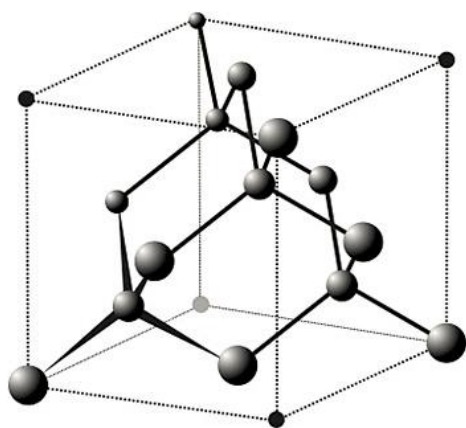
Temeljna ideja ovog rada je bila kemijska funkcionalizacija grafenovog oksida anilinom te naknadna oksidacija vezanog anilina što bi rezultiralo nastankom polianilina ili različitim oligomernim strukturama na površini elektrode. Na taj način priredio bi se potpuno novi materijal. Budući da je poznato da polianilin posjeduje dobra elektrokromatska svojstva cilj ovog rada je bio testirati elektrokromatska svojstva tako priređenih elektroda.

2. TEORIJSKI UVOD

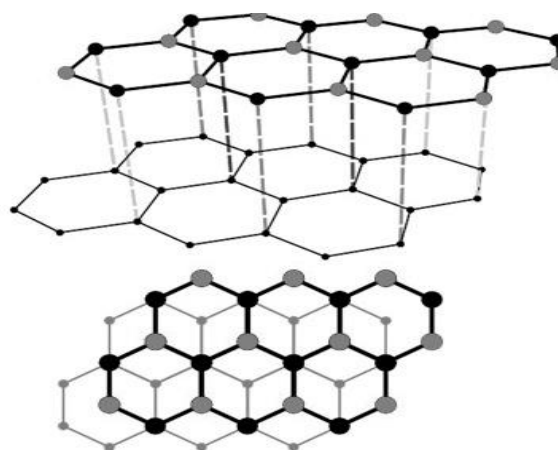
2.1. UGLJIK

Ugljik je kemijski element koji se većinom nalazi u obliku spojeva, te je glavni sastojak biljaka i životinja. U tlu ga možemo pronaći u obliku karbonata, dok ga u atmosferi nalazimo u obliku ugljikova dioksida. Rijetko se javlja u prirodi kao čista elementarna tvar, a kada se i pojavi kao takav, nalazi se u dvije alotropske modifikacije: dijamant i grafit. Te se modifikacije ugljika razlikuju po strukturi [1].

U jediničnoj ćeliji dijamanta atomi se nalaze na uglovima i u središtu plohe (Slika 2.1.) na taj način svaki C-atom je tetraedarski povezan sa četiri susjedna C-atoma. Ovo je posljedica sp^3 hibridizacije pri kojoj dolazi do miješanja jedne 2s i tri 2p-orbitale ugljika. Elektronski oblaci sp^3 hibridiziranih orbitala međusobno zatvaraju kut od $109,5^\circ$ te se preklapaju s istovrsnim orbitalama drugog ugljikovog atoma i stvaraju σ -veze. Dijamant je izvanredno tvrd kristal i smatra se najtvrdom poznatom prirodnom tvari. Također dijamant ima izrazito visoko talište koje se nalazi na temperaturi od 3500°C . Dobar je izolator zbog sparivanja svih četiriju slobodnih elektrona i samim time popunjavaju sve četiri raspoložive sp^3 -hibridne orbitale. Pojednostavljeno, C-atom nema niti jednog slobodnog elektrona jer su svi elektroni u strukturi dijamanta zauzeti za stvaranje kovalentnih veza. Dijamant je karakterističan i po velikom indeks loma svjetlosti. To svojstvo pripisuje se usporavanju zraka svjetlosti čvrsto vezanim elektronima. Dio svjetlosti se odražava sa površine, dok dio s unutrašnjih ploha i još k tome svjetlost se sastoji od različitih valnih duljina koje se različito reflektiraju. Sve to rezultira činjenicom da dijamant, kada na njega padne svjetlost, svijetli poput vatre [1]. Nije zanemariva niti tvrdoća dijamanta zbog koje zauzima deseto mjesto na Moshovoj skali kao najtvrdi mineral. Ova se skala koristi za procjenu relativne tvrdoće drugih minerala i tvari. Na prvom mjestu ove skale je talk kao najmekši mineral.

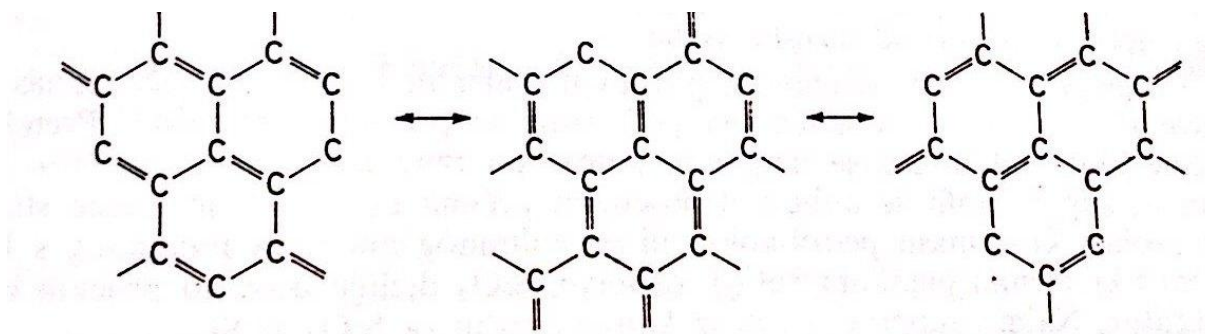


Slika 2.1. Struktura dijamanta



Slika 2.2. Struktura grafita

Druga alotropska modifikacija ugljika (grafit) razlikuje se od dijamanta po tome što je u ovom slučaju svaki atom ugljika povezan sa tri susjedna ugljikova atoma (Slika 2.2). Grafit je sp^2 hibridiziran, a ta tri hibrida su smještene na jednoj ravnini pod kutom od 120° . Na taj način postižu se goleme lisnate molekule koje su međusobno povezane van der Waalsovima silama. Ugljikovi atomi u jednom listu udaljeni su 0,142 nm, a udaljenost atoma između dva susjedna lista iznosi 0,340 nm. Grafit je najstabilnija alotropska modifikacija ugljika, a razlog tome su tri sp^2 -hibrida koji omogućuju C-atomu da se spoje sa tri druga C-atoma. Svakom C-atomu preostaje još jedan slobodna p-elektron koji može praviti dvostruku vezu. Na temelju rendgenske analize je ustanovljeno da je razmak između svih atoma isti iz čega se može zaključiti da se radi o delokaliziranoj π -vezi zbog koje je struktura molekule rezonantna (Slika 2.3.) [1].



Slika 2.3. Rezonantna struktura grafita

Osim što je mekana čvrsta tvar s mutnim metalnim sjajem i visokim talištem, grafit ima i dobru električnu vodljivost. Uzrok mekoće materijala su slabe van der Waalsove sile koje djeluju između pojedinih listova zbog čega dolazi do klizanja susjednih slojeva jedan preko drugoga. Unutar sloja postoje jake kovalentne veze između atoma što se očituje visokim talištem. Metalni sjaj i električna vodljivost pripisuju se pokretljivosti elektrona dvostruke veze [1].

Danas je najčešća upotreba grafita za različite elektrokemijske procese (anoda), često se koristi i kao mazivo za strojeve zbog termičke otpornosti i klizanja slojeva te u nuklearnim reaktorima gdje se koristi kao usporivač neutrona. Sintetički grafit se dobiva Achesonovim postupkom kojim se u posebnim pećima pomoću izmjenične struje koja se propušta kroz masu petrol-koksa ili granuliranog antracita pomiješanog s katranom i kamenim pijeskom. Prirodna nalazišta grafita su u Aziji, a može se naći u obliku zrnaca ili listića raspršenih unutar metamorfnih stijena ili u žilama pegmatita [1].

2.2. GRAFEN

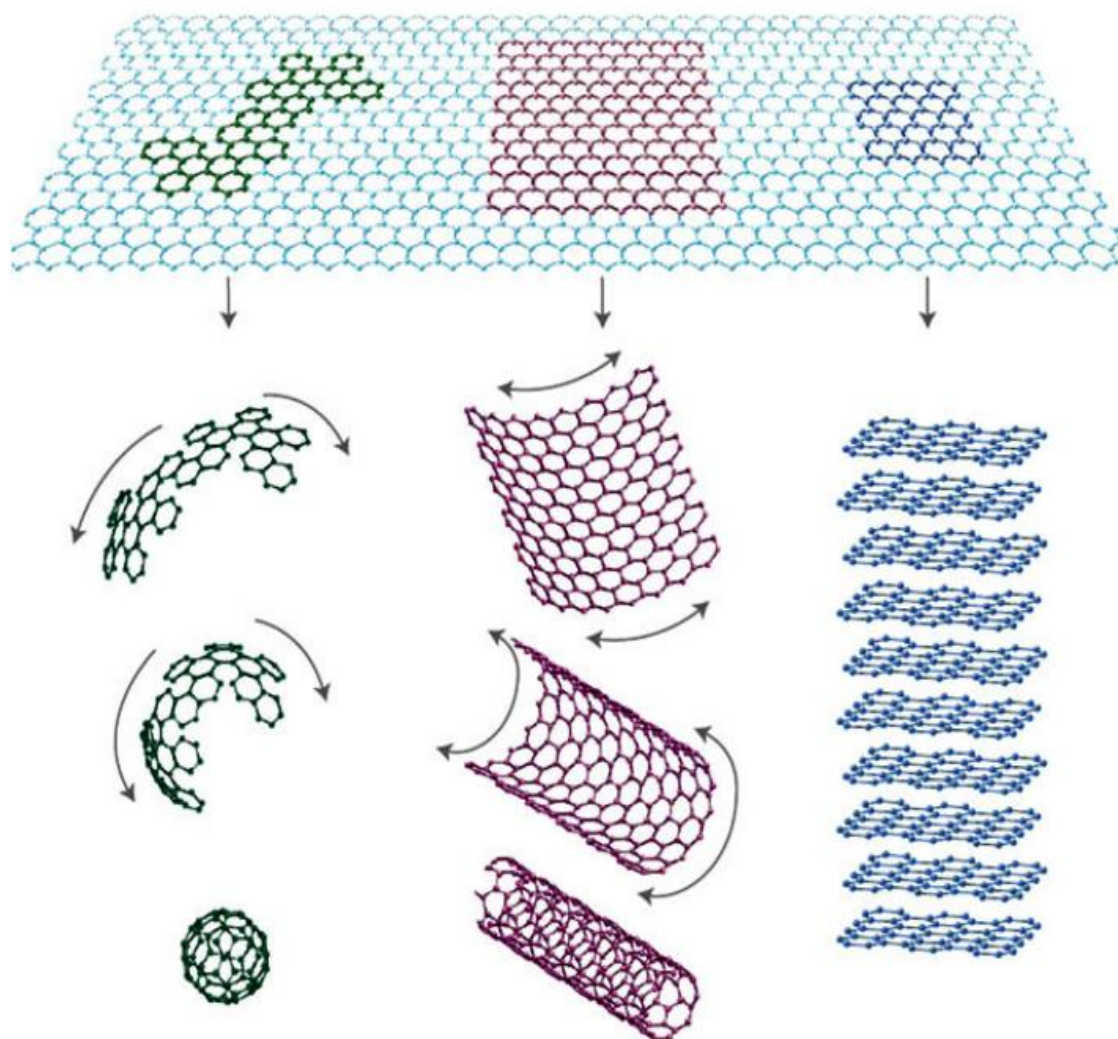
Grafen je osnovna građevna jedinica grafita. Sastoji se od jednog sloja C-atoma koji su heksagonski povezani u beskonačnoj ravnini. Listovi su kao i kod grafita posljedica sp^2 hibridizacije, a debljina sloja jednaka je debljini jednog atoma ugljika. Zbog kombinacije σ i π -veze između atoma ugljika djeluju izrazito jake kovalentne veze [2].

Pomoću Ramanove spektroskopije i pretražne elektronske mikroskopije (SEM) došlo se je do zaključka da povećanjem broja grafenskih slojeva dolazi do promjene u svojstvima grafita. Na taj je način definirano da se jedan sloj grafita naziva grafenom, dva do sedam slojeva se naziva kvazi-grafenom koji predstavlja prijelazno područje između grafena i grafita, dok se osam i više slojeva naziva grafitom. Formiranjem jednog sloja grafita u sferični oblik dobije se fullerene (Slika 2.4.) [2].

Ovisno o načinu dobivanja grafen se može javljati u nekoliko oblika. Možemo ga pronaći u obliku grafenske nano-vrpce čija širina ne prelazi 50 nm, zatim u obliku grafenske nano-pločice koje se najčešće grade iz nekoliko slojeva [2].

Istraživanjem grafena i upoznavanjem njegovih svojstava dokazano je da se svi ugljikovi nanomaterijali temelje na grafenskim strukturama, upravo zbog dobrih i pogodnih svojstava grafena. Sva su svojstva koja posjeduju ugljikove nanocijevi ili fulleren posljedica grafenske nanostrukture [2].

Vrlo važne karakteristike grafena su upravo njegova dvodimenzionalna struktura i amorfni karakter. Grafen se zapravo ponaša i kao oksidans i kao reducens u kemijskim reakcijama. Iz tog razloga kod grafena su energija ionizacije i elektronski afinitet jednakih vrijednosti (oko 4,6V) zbog čega se grafen ponaša kao da ne postoji zabranjena zona, odnosno vodljiva i valentna vrpca se dodiruju u Brillouinovoj zoni [3].



Slika 2.4. Osnovna građevna jedinica grafitnih modifikacija. Shematski prikaz grafena kao osnovne jedinice za izgradnju fulerena (prikazan lijevo), nano cijevi (u sredini) i grafita (desno)

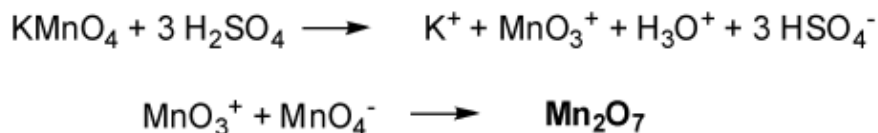
Dobivanje grafena moguće je različitim metodama, ovisno o vrsti primjene i posebnim svojstvima. Za sada se koristi nekoliko fizikalnih i kemijskih metoda koje bi se mogle koristiti za proizvodnju grafena. Metode koje se najčešće ističu su metoda mehaničkog i fizičkog raslojavanja grafita, odmotavanje ugljikovih nanocijevi, kemijska depozicija para (CVD) i redukcija grafenova oksida. Kemijsku depoziciju para možemo vršiti kemijskim, elektrokemijskim ili fizikalnim metodama, dok se redukciju grafenova oksida možemo vršiti kemijskim, elektrokemijskim ili fotokatalitičkim metodama. S obzirom na kvalitetu, svojstva i primjenu dobivenog grafena, sve ove metode imaju svoje dobre i loše strane. To je razlog zašto ne postoji jedinstvena metoda dobivanja grafena koja bi bila univerzalna za sva područja primjene. Kao primjer možemo istaknuti metodu kemijskog raslojavanja grafita. Ova metoda

je dosta jeftina i jednostavna. U postupak su uključeni disperzija grafita u organskom otapalu ili uz prisutnost surfaktanata, ultrazvučno raslojavanje te centrifugalno izdvajanje dispergiranog grafena. Kao prednosti ove metode možemo istaknuti mogućnost masovne proizvodnje i praktičnost, dok su njeni nedostaci velika vjerojatnost onečišćenja grafena, moguća strukturna oštećenja te dugotrajnost same metode. Kao drugi primjer možemo istaknuti mehaničko raslojavanje. Ova metoda je vrlo uspješna za dobivanje grafena i možemo reći da je jedna od najpopularnijih i najpoznatijih metoda. Glavni razlozi njene popularnosti su jednostavnost i niska cijena. Kao rezultat ove metode dobiju se listići grafena zadovoljavajuće kvalitete čija veličina ne prelazi 1 mm. Kao polazni materijal koristi se visoko-uređeni pirolitički grafit, koji se zatim pomoću ljepljive trake ili celofana raslojava na slojeve. Pošto ova metoda i nije previše praktična za masovnu proizvodnju grafena, a uz to smatra se dosta nepovoljnom, koristi se isključivo u svrhe znanstvenog istraživanja fizikalnih svojstva grafena. Metoda redukcije grafenova oksida se primjenjuje u elektrokemiji te obiluje strukturnim defektima, a može se dogoditi da nije potpuno reduciran pa obiluje kisikovim funkcionalnim skupinama koje su vezane na grafenske listove. U ovoj metodi grafit se koristi kao polazna sirovina. On se pomoću jakih oksidacijskih sredstva oksidira, nakon čega slijedi olakšano raslojavanje koje se vrši pomoću ultrazvuka. Tim postupkom dobijemo dispergirani grafenov oksid koji se postupkom redukcije prevodi u grafen. Kao dobre strane ove metode ističu se njena praktičnost te pruža mogućnost primjene različitih načina oksidacija i redukcija što proširuje mogućnost njene primjene. Kao jedna od boljih metoda za primjenu i istraživanje pokazala se je metoda dobivanja grafena kemijskom depozicijom para. Razlog tome je dobra produktivnost metode, visoka kvaliteta proizvoda, mogućnost kontrole procesa te upravljanje strukturom grafena. Nedostaci ove metode su cijena samog procesa i to što se proces dobivanja odvija u posebnim uvjetima (temperatura mora biti do 1000°C, u CH₄/H₂ atmosferi). Tada dolazi do nukleacije i rasta kristalnog grafenskog sloja na pogodnom nosaču [2].

2.3. GRAFENOV OKSID

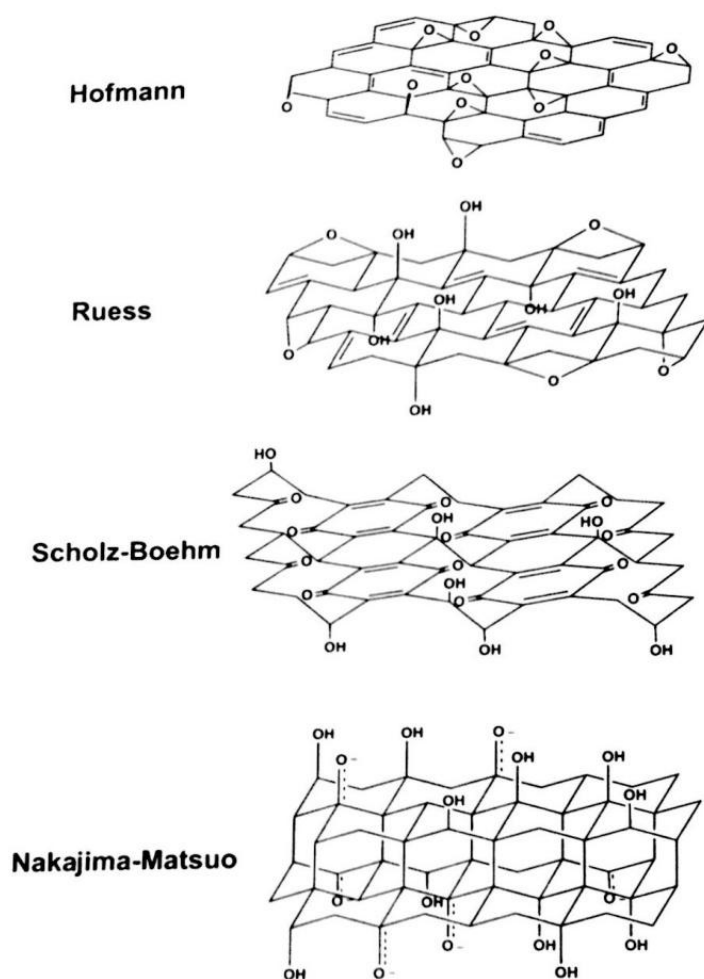
Grafenov oksid (GO) je monosloj grafita na kojega su vezane kisikove funkcionalne skupine kao što su hidroksilne, epoksidne, karboksilne i karbonilne skupine. Iznad i ispod ravnine grafenskog monosloja vežu se epoksidne i hidroksilne skupine, dok se karboksilne skupine vežu na krajevima monosloja.

Polazni materijal za dobivanje grafenovog oksida je grafit. Najčešće se dobiva dispergiranjem oksidnog grafita u raznim otapalima te raslojavanje na slojeve ultrazvukom. Brodie[4] je proučavajući strukturu grafita i njegovu reaktivnost izlagao ga jakim oksidacijskim sredstvima. Grafitu je dodavao kalijev klorat (KClO_3) i dimeću dušičnu kiselinu te na temelju toga zaključio da se materijal sastoji od ugljika, vodika i kisika. Također Brodie[4] je izolirao kristal ovog materijala, ali mu granični kut kristalne rešetke nije dozvoljavao mjerenje pomoću goniometra. Brodie je isto tako težio određivanju molekulske formule grafita te njegove molekulske mase. Oko 40 godina nakon Brodiea, L. Staudenmaier[4] poboljšava Brodie-ovu metodu dodatkom KClO_3 i H_2SO_4 u otopinu HNO_3 . Kao rezultat ove izmjene dobiven je stupanj oksidacije sličan stupnju oksidacije kod Brodie gdje omjer atoma C:O iznosi 2:1 no postižu se jači oksidacijski uvjeti. 60-ak godina poslje Staudenmaier, Hummers[4] i Offeman[4] su razvili drugu metodu u kojoj grafit reagira sa smjesom kalijevog permanganata (KMnO_4) i koncentrirane sumporne kiseline (H_2SO_4). Ovim putem je ponovo dobiven sličan stupanj oksidacije. Brodie i Staudenmaier koriste KClO_3 i HNO_3 pa ih možemo promatrati zajedno. Dušična kiselina je u obje metode oksidacijsko sredstvo i dobro reagira sa površinom aromatskog ugljika osim kada se radi o nanocijevima. KMnO_4 je tipični izvor kisika kao reaktivnog mjesta. Hummersova metoda koristi kombinaciju kalijevog permanganata i sumporne kiseline. Permanganat se koristi kao oksidacijsko sredstvo, a aktivno mjesto je dimanganov heptaoksid (Mn_2O_7) (Slika 2.5.). Kasnijim ispitivanjima došlo se je do zaključka da se produkti dobiveni na temelju ove tri metode razlikuju zbog različitih uvjeta u kojima se je odvijala reakcija. Osim zbog uvjeta pripreme mogu se razlikovati i zbog različitog grafita koji se može koristiti, dok oksidacijsko sredstvo koje se koristi ima neznatan utjecaj[4].



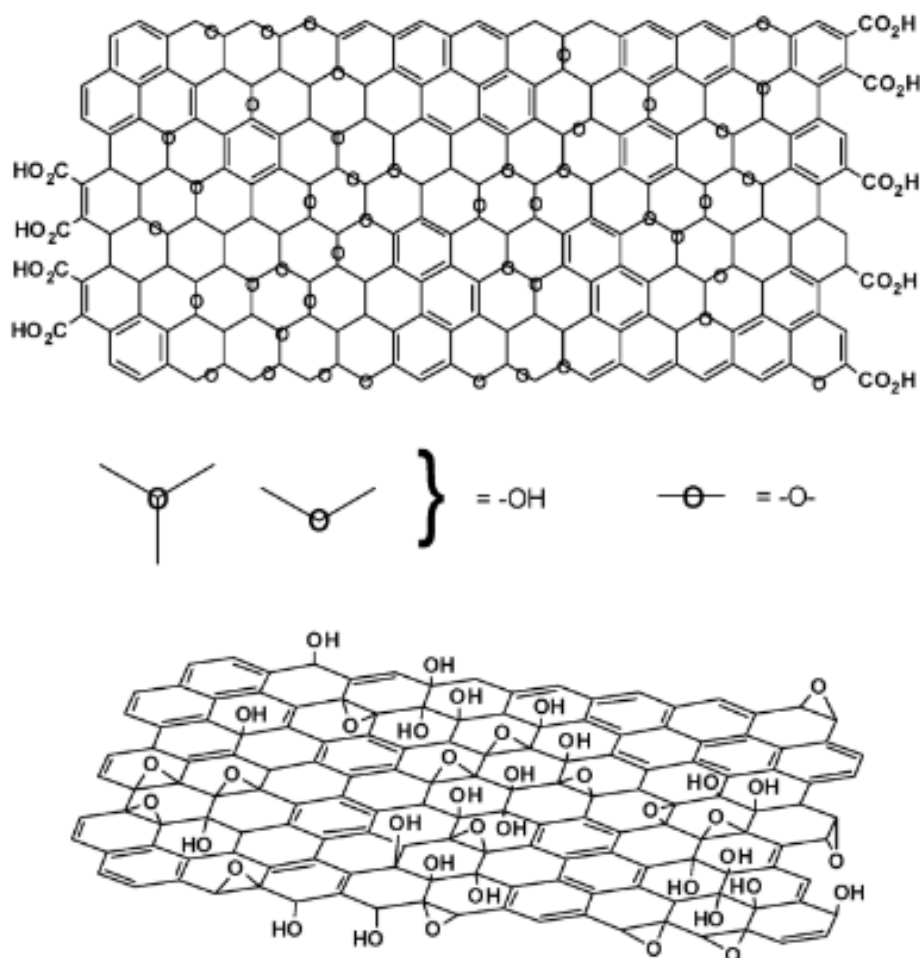
Slika 2.5. Reakcije nastajanja Mn_2O_7 iz KMnO_4 i H_2SO_4

Dugi niz godina, pokušavalo se je pronaći način kako nedvosmisleno definirati strukturu spoja i njegovu reaktivnost. Postoje mnogi pokušaji definiranja strukture od čega možemo istaknuti četiri najranija modela od kojih se neki temelje na pravilnoj kristalnoj građi. Hoffmanov[4] i Holstov[4] model objašnjavaju model grafenovog oksida kao monosloj grafita na kojega su vezane epoksidne skupine, iznad i ispod ravnine C atoma. Ovakav grafen je sp^2 hibridiziran. Ruess[4] je modificirao prethodni model i predložio model koji sadrži hidroksilne skupine na grafenu. Također ovaj model pretpostavlja ponavljajuće skupine gdje se uočljiva heksanska struktura sa epoksidnim skupinama na 1,3 poziciji te hidroksilnom skupinom na poziciji 4. Prema ovom modelu je grafen sp^3 hibridiziran. Treći model kojeg je važno istaknuti je Scholz-Boehm-ov[4] model koji potpuno supstituira epoksidne i eterske skupine vezane na grafen. Posljednji model je Nakajima i Matsuov[4] model koji pretpostavlja sličnost grafenske rešetke i poli(dikarbonmonoflorida), $(\text{C}_2\text{F})_n$ koji tvori spoj grafitnog interkaliranja drugog razreda (Slika 2.6.) [4].



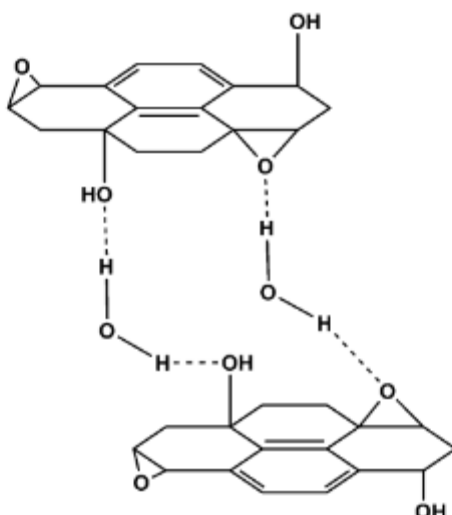
Slika 2.6. Prikaz četiri najstarije strukturna modela GO

Niti jedan od navedenih modela ne daje u potpunosti odgovor na pitanje strukture molekule grafenovog oksida. Razlog tome je kompleksnost tog spoja i činjenica da je svaki uzorak tog materijala različit, ovisno o metodi kojom je dobiven. Kao ostale razloge možemo navesti amorfni karakter te nestehiometrijski odnos atoma unutar spoja, što uvelike otežava karakterizaciju grafenovog oksida. Danas je najčešće korišteni i najpoznatiji Lerf-Klinowski model [4] (Slika 2.7.).



Slika 2.7. Lerf-Klinowski model strukture grafenovog oksida

Ovaj je strukturni model grafenova oksida danas opće prihvaćen. Ovaj se model temelji na dokazu da se karboksilne skupine nalaze uglavnom na perifernom dijelu sloja grafena. U usporedbi sa udjelom epoksida i hidroksilnih skupina, karboksilnih skupina ima znatno manje. Prema ovom modelu grafenov oksid ima snažne interakcije s vodom, što znači da nastaju vodikove veze (Slika 2.8.) [4].



Slika1.8. Vodikova veza nastala između funkcionalnih skupina na grafenovom oksidu i molekula vode

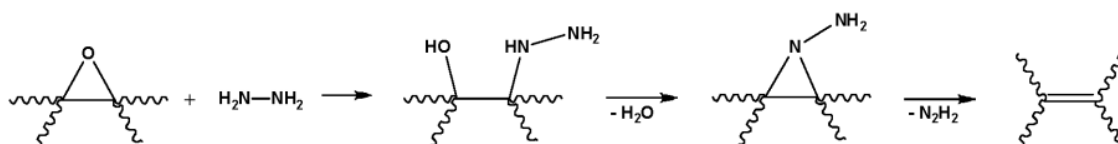
Reakcije grafenova oksida prema kemijskoj reaktivnosti djelimo na reakcije redukcije i reakcije funkcionalizacije. U reakcijama redukcije dolazi do uklanjanja kisikovih skupina sa grafenovog oksida, dok se u reakcijama funkcionalizacije različite funkcionalne skupine vežu na grafenov oksid [4].

2.3.1. REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA

Što se tiče električne vodljivosti grafenov oksid je materijal koji ne provodi električnu struju pa ga možemo smatrati izolatorom. Razlog tome nalazi se u funkcionalnim skupinama koje su vezane na grafenov oksid, pa on nije kao čisti grafen sp^2 hibridiziran. Kod sp^2 hibridizacije u grafenu postoji slobodni par π -elektrona koji provode električnu struju, kod grafenova oksida nema tog slobodnog para jer je na njemu vezana funkcionalna skupina. Kao posljedica toga vrlo česta reakcija kod grafenova oksida je reakcija redukcije. Prilikom takve vrste reakcije nastaju reducirani grafenov oksid. Radi pojednostavljenja odnosit ćemo se na reducirani grafenov oksid koji je po svojstvima jako sličan čistom grafenu [4].

Redukcija koloidno dispergiranog grafen oksida se može vršiti kemijskim, termičkim i elektrokemijskim putem. Najčešća metoda koja se koristi je kemijska redukcija grafenova oksida. Ova metoda koristi različita kemijska sredstva. Pouzdana i jedna od prvih kemikalija

koja se je koristila u tu svrhu je hidrazin (N_2H_2). Većina jakih redukcijskih sredstava reagira s vodom prilikom čega može doći do slabijih ili burnijih reakcija, ovisno o vrsti redukcijskog sredstva. Za hidrazin ovo nije slučaj, on ne reagira s vodom. Ovo svojstvo ga ističe kao dobro redukcijsko sredstvo za dispergirani grafenov oksid u vodi (Slika 2.9.). Redukcija se može vršiti sa nekim izrazito jakim redukcijskim sredstvom, kao što je litij-aluminijev hidrid (LAH). Nedostatak ove vrste redukcije je što lako dolazi do neželjenih reakcija između otapala koji se koristi za dispergiranje grafenova oksida i reducensa. Cilj svake redukcije je dobiti grafen koji ima jednaku čistoću i svojstva poput grafena dobivenog razdvajanjem pojedinih slojeva grafita („Scotch tap method“) [4].



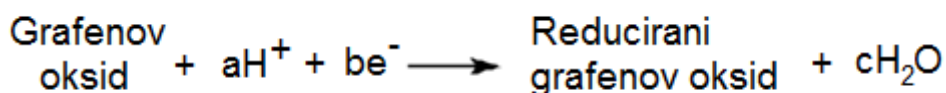
Slika 2.9. Redukcija epoksidnog iona s hidrazinom

Promatrajući reakcijski put hidrazina kao redukcijskog sredstva s ostalim organskim spojevima koji imaju slična svojstva kao grafen oksid, možemo pretpostaviti kakvo će biti ponašanje u slučaju grafen oksida. Hidrazin kao i ostali strukturno slični spojevi su relativno blagi reagensi koji se koriste prilikom redukcije alkena. Taj proces je tipičan za syn adiciju vodika na alkene. Negativna strana hidrazina kao redukcijskog sredstva jest mogućnost vezanja različitih dušikovih skupina na C-atom i stvaranje C-N veze. Osim hidrazina mogu se koristiti i još neka redukcijska sredstva kao što su natrijev borohidrid (NaBH_4), hidrokinon, plinoviti vodik te jako bazične otopine. Natrijev borohidrid je mnogo efektivniji prilikom redukcije $\text{C}=\text{O}$ skupina, no lošija svojstva pokazuje prilikom redukcije epoksidne i karboksilne skupine. Redukcija vodikom je efektivna, dok su se hidrokinon i alkalne otopine pokazali lošiji za jače redukcije. Sumporna kiselina i ostale jake kiseline omogućuju dehidrataciju grafenske površine. Ovo je pogodno za grafenske površine koje su onečišćeni većim količinama alkoholnih skupina [4].

Druga metoda je toplinska redukcija. Ova metoda podrazumijeva toplinsko raslojavanje i termičkom razgradnjom grafenova oksida. Raslojavanje se vrši zagrijavanjem

grafenova oksida na visoke temperature (1050°C) istovremeno se otpuštaju ugljikov monoksid, ugljikov dioksid i voda. Plinoviti produkti koji su nastali na visokim temperaturama stvaraju izrazito visok tlak. Na temperaturi od 300 °C nastaje tlak od 40 MPa, dok na temperaturi od 1000 °C nastaje tlak od 130 MPa. Prema Hamakerovoj procjeni za razdvajanje dvaju slojeva grafenova oksida potreban je tlak od 2.5 MPa. Loša strana ove metode jest nastanak velikog broja strukturnih defekata.

Elektrokemijska redukcija je metoda u kojoj se elektrokemijskim putem uklanjaju funkcionalne skupine koje sadrže kisik. Grafenov oksid se elektrodepozicijom presvuče slojem metalnih nanočestica koje su nanesene na nosaču. Nosač može biti staklo, plastika ili ITO (indij kositar oksid) staklo. Na ovaj način se dobije pripremljena elektroda za linearnu voltametriju. Elektroda se prilikom provođenja voltametrijskog postupka stavlja u pufer natrijeva fosfata (Na_3PO_4). Prema reakciji grafenova oksida sa puferskom otopinom vidljiva je kružna uloga vodikovih iona (Slika 2.10.). Redukcija počinje na -0.60 V i postiže maksimum na -0.87 V. Analizom dobivenog materijala utvrđeno da omjer C:O iznosi 23.9:1. Za razliku od prethodnih metoda produkti dobiveni ovom metodom su dosta čisti, ali nije primjenjiva za industrijske razmjere zato što su količine produkta ograničene[4].



Slika 2.10. Elektrokemijska redukcija grafenova oksida u Na_3PO_4 puferu

2.3.2. KEMIJSKA FUNKCIONALIZACIJA GRAFENOVA OKSIDA

Kemijska funkcionalizacija grafenova oksida je proces u kojemu vežemo ostale grupe na grafenov oksid. Ovaj je proces suprotan prethodnom procesu redukcije grafena. Prilikom ovog procesa nastaju kovalentne i ne-kovalentne veze koje određuju svojstva kemijski modificiranog grafena. Time se dobiva grafenov oksid koji može imati bolja svojstva i širu primjenu od početnog materijala. Grafenov oksid sadrži kemijski aktivne kisikove funkcionalne skupine na rubovima molekule (na primjer karboksilna skupina) i epoksidne i hidroksilne skupine vezane sa gornje ili donje strane lista grafenova oksida. Na grafenovu

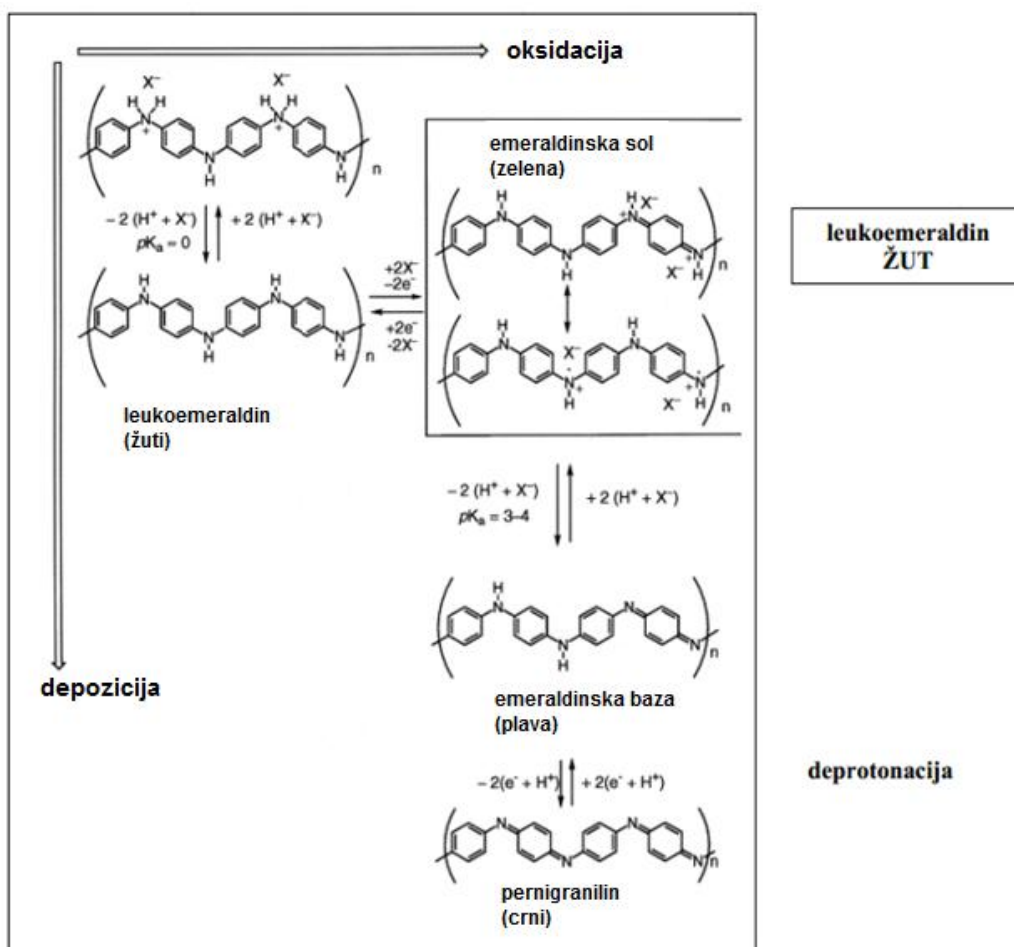
oksidu postoji širok raspon reakcija funkcionalizacije koje se mogu primijeniti na karboksilne skupine. Tu činjenicu možemo potkrijepiti saznanjima iz područja organske kemije gdje su razrađene sve vrste reakcija u kojima sudjeluje karboksilna skupina. Prilikom reakcije vezanja potrebne su neke aktivirajuće skupine, u tu se svrhu najčešće koriste kiselinske skupine kao što su tionilhidrid (SOCl_2), 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-karbondiimid (EDC) ili N,N'-dicikloheksilkarbondiimid (DCC). Većina se tih reakcija može primijeniti na grafenov oksid, a najčešće se funkcionalizacija odvija sa nukleofilnim vrstama, primjerice hidroksilne i amino skupine. Zanimljiva i samim time često proučavana reakcija je upravo ona sa aminima. Kao produkt ove reakcije nastaje modificirani grafenov oksid vrlo široke primjene od optoelektronike preko bioelektronike, pa sve do medicine gdje se bi se upotrebljavao kao nosač lijekova ili u sintezi polimernih kompozita [4].

2.4. POLIANILIN

Polianilin je polimerna makromolekula koja je sastavljena od monomera anilina. Karakteristika ovog polimera je električna vodljivost i dobra stabilnost. Može postojati u tri oksidacijska stanja: leukomeraldin, emeraldin i pernigranilin. Oksidacijska se stanja razlikuju po boji, tako je leukoemeraldin žute boje, emeraldin zelene, a pernigranilin je ljubičasto plavi. Kao najstabilniji oblik ovog spoja možemo istaknuti emeraldinsko stanje koji u protoniranom stanju postaje električki vodljiv (Slika 2.11.) [7].

Slojevi polianilina su polikromatski pošto u ovisnosti o potencijalu mogu proizvesti nekoliko boja različitih nijansi. Ovo možemo pripisati redoks i kiselinsko-baznom stanju polianilina (Slika 2.11.). Spektar polianilina u vidljivom dijelu valnih duljina sadrži dva apsorpcijska maksimuma. Ti se maksimumi javljaju kod valnih duljina od približno 330 nm i 440 nm i mogu se pripisati π - π prijelazima elektrona. Apsorpcijski je maksimum na 330 nm karakterističan za aromatske jezgre, dok je prijelaz na 440 nm karakterističan za prijelaz u radikal katione koji nastaju u matrici polimernog lanca. Prilikom oksidacije polianilina vidljivo je smanjenje apsorpcijskog maksimuma (pika) na 330 nm, a povećanje pika na 440 nm. Kod viših stupnjeva oksidacije polimernog lanca uočava se smanjenje apsorpcijske vrpce na 440 nm, a pojavljuje se i kontinuirano raste apsorpcija u crvenom dijelu spektra [8].

Polianilin privlači pažnju zbog jednostavne elektronske strukture i dobrih optičkih svojstava. Potencijalno je primjenjiv u elektronskim napravama i senzorima. Anilin je otkriven 1860. godine, a jedna od prvih namjena mu je bila kao boja za pamuk, poznatiji pod nazivom „anilinsko crnilo“ [7].

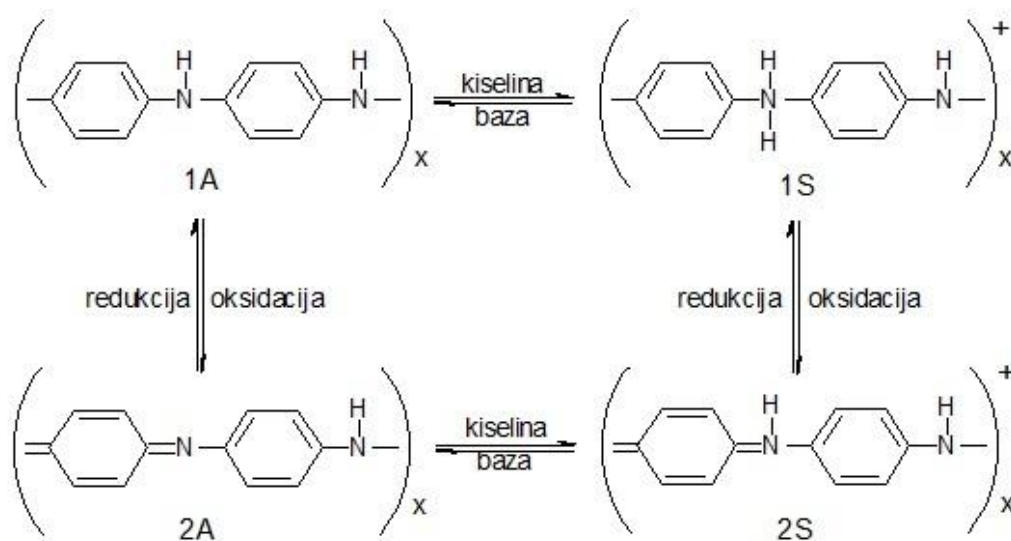


Slika 2.11. Različita oksidacijska i protonacijska stanja polianilina

Ovaj polimer je amorfna tvar dobre stabilnosti na višim temperaturama. Na zraku podnosi temperature i do 300°C. Još jedna karakteristika koja mu daje prednost ispred ostalih polimernih tvari je otpornost na mnoga organska i vodena otapala. Prilikom reakcija polianilin se može nalaziti u četiri oksidacijska ili redukcijska stanja (Slika 2.12.). Molekule koje su izrađene od jednostavnih jedinaka različitih omjera na slici su označene kao 1A i 2A.

1A predstavlja reducirani oblik makromolekule čija se osnovna građevna jedinica sastoji od dvije benzenske jezgre. Makromolekula koja je označena kao 2A odnosi se na oksidirani oblik i sastoji se od benzenske i kinonske jezgre. Oba oblika ove makromolekule mogu, u kiselom mediju, biti potpuno ili djelomično protonirana prilikom čega stvaraju sol koja je na slici označena kao 1S i 2S. Različite strukture polianilina mogu se objasniti upravo pomoću kombinacije dviju osnovnih struktura 1A i 2A. Potpuno oksidirani oblik je već prethodno spomenuti pernigranilin, dok je potpuno reducirani oblik leukoemeraldin. Već poznata

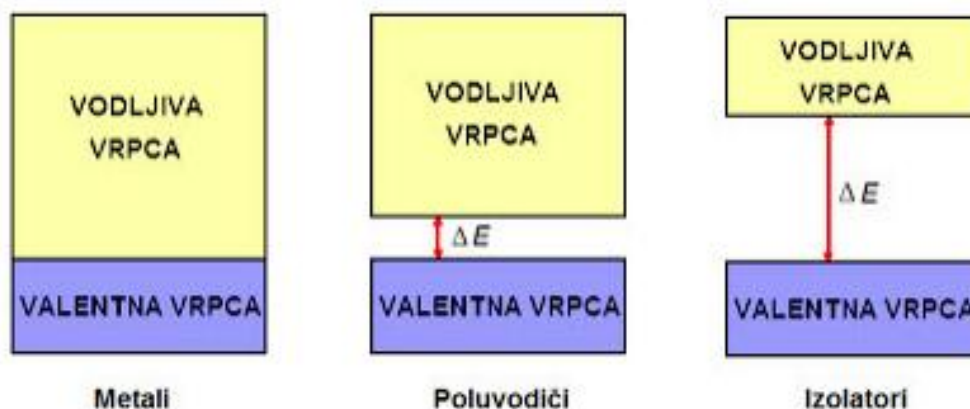
najstabilnija forma polianilina, emeraldin, izgrađen je od 1A i 2S jedinke. Ovaj spoj je kao i sve ostale forme polianilina rezonantno stabiliziran. Rezonantna forma se pojavljuje kod dušikovih atoma u polianilinu, benzenskih jezgara i svih C-N veza [7].



Slika2.12. Oksidirano i reducirano stanje polianilina te njihove soli

2.5. ELEKTROKROMIZAM

Kromizam je pojava prilikom koje dolazi do reverzibilne promjene boje nekog materijala pod djelovanjem odgovarajuće vanjske pobude. Jedan od čimbenika koji mogu utjecati na promjenu boje je oksidacijsko stanje materijala, u tom slučaju radi se o elektrokromizmu. Veliki broj organskih i anorganskih molekula pokazuje elektrokromatska svojstva. Kao primjer takvih molekula možemo navesti vodljive polimere kao što su polianilin, politiofen i polipirol. Ovo svojstvo imaju i neka organska bojila te oksidi prijelaznih materijala. Karakteristika svih ovih materijala je da apsorbiraju elektromagnetno zračenje u određenom dijelu spektra kada im se zbog promjene oksidacijskog stanja valna duljina maksimuma apsorpcije pomiče. Osim pomicanja apsorpcijskih maksimuma može doći čak i do nastanka novih apsorpcijskih vrpca. Prilikom promjene oksidacijskog stanja svi ovi materijali djeluju tako da prevode materijal ili iz bezbojnog stanja, u kojemu kromofori apsorbiraju samo UV područje elektromagnetnog zračenja, u obojeno stanje ili iz jednog intenzivno obojenog stanja prelazi u drugo. Kromofori su funkcionalne skupine ili dijelovi molekule koji apsorbiraju elektromagnetsko zračenje. Elektrokromizam svoju primjenu pronalazi na širokom području. Može se koristiti u uređajima za optičko skladištenje podataka, za „pametne prozore“ i retrovizore kao i u vojnoj industriji [8].



Slika2.13. Vodljiva i valentna vrpca te zabranjena zona

Polimerni materijali koji imaju konjugiranu dvostruku vezu mogu također imati elektrokromatska svojstva. Elektronska struktura ovakvih polimera sastoji se od vodljive i valentne elektronske vrpce. Između njih se nalazi zabranjena zona koja je na slici označena kao ΔE (Slika 2.13.) [8].

Kod materijala koji su vodiči zabranjene zone nema već su vodljiva i valentna vrpca spojene. Kod poluvodiča postoji razmak, odnosno zabranjena zona, ali je ona dovoljno malena da je materijal pri određenim uvjetima vodič. Ako je područje zabranjene zone dovoljno veliko tada je materijal definiran kao izolator jer je razmak između vodljive i valentne vrpce dovoljno velik da ga elektroni ne mogu savladati [8].

Oksidacijom polimernog lanca uvode se slobodni nositelji naboja čiji se elektronski nivoi nalaze unutar zabranjene zone. Tako se omogućava elektronska vodljivost duž lanca. U elektronskim vrpcama se nalaze slobodni nositelji naboja. Boja polimera ovisi o razlici energije zabranjene zone između vodljive i valentne vrpce kod neutralnog polimera, dok je kod oksidiranog polimera ovisna o energiji između elektronskog stanja polarona i vodljive vrpce. Energija prijelaza je u oksidiranom stanju manja od energije prijelaza u neutralnom stanju. Zbog ove činjenice apsorpcija elektromagnetnog zračenja će se odvijati pri nižim vrijednostima energije nego kod neutralnog polimera. Polimeri dobrih elektromagnetskih svojstava imaju veliki kontrast boja između oksidiranog i reduciranog stanja polimera, brzi odziv te održavaju boju dugo vremena nakon isključenja iz strujnog kruga, a u stanju su provesti veliki broj ciklusa promjena. Kao što smo već naveli, svi su vodljivi polimeri skloni promjeni boje, ali kao najbolji takvi polimeri ističu se polianilin i politiofen, upravo zbog svoje stabilnosti [8].

2.6. METODE ISPITIVANJA

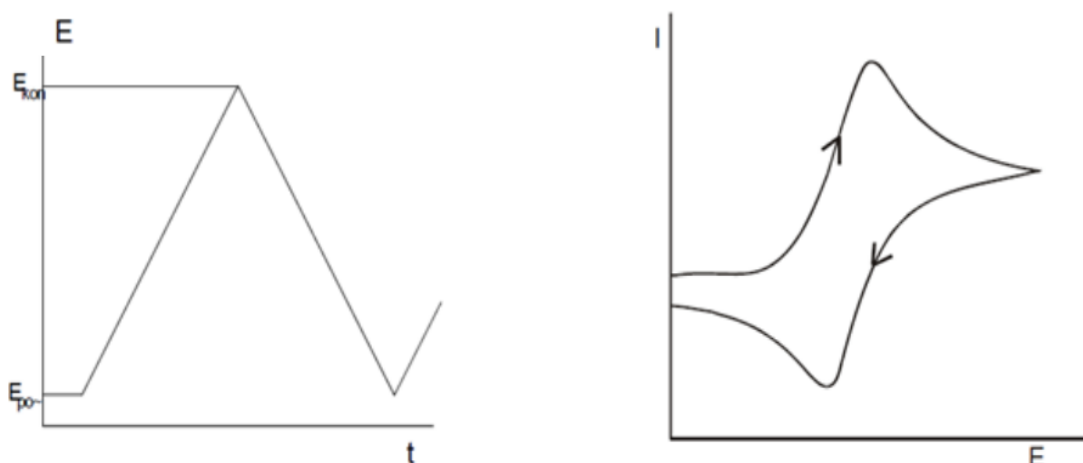
2.6.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

Voltimetrija je skupina metoda pomoću kojih saznajemo informaciju o količini i vrsti analita. Te informacije dobivamo mjerenjem struje kao funkcije potencijala narinutog na elektrodu. Voltimetriju dijelimo na sljedeće metode:

- klasična polarografija, istosmjerna polarografija
- voltimetrija s linearnom promjenom potencijala i ciklička voltimetrija
- pulsna polarografija
- diferencijalna pulsna polarografija

Kod cikličke voltimetrije signal pobude je linearna promjena potencijala u funkciji vremena, a odziv je promjena struje ćelije kao funkcija narinutog napona (Slika 2.14.) [5].

U cikličkoj voltimetriji strujni je odziv ovisan o mehanizmu i kinetici elektrodnog procesa. Ova metoda ima veliku prednost u dijagnostici elektrodnog procesa i određivanju njegovog mehanizma zbog osjetljivosti strujnog odziva na stupnjeve u elektrodnim reakcijama kao što su izmjena naboja, transport mase, adsorpcija te stvaranje nove faze na površini elektrode [6].



Slika 2.14. Signal pobude (lijevo) i signal odziva (desno)

Osnovni princip ove metode je da se potencijal radne elektrode linearno mijenja u ovisnosti o vremenu. Promjena se kreće od zadanog početnog potencijala ($E_{poč}$) pa sve do konačnog potencijala (E_{kon}) i natrag. Prema grafičkom prikazu (Slika 2.14) jasno je vidljiva linearna trokutasta pobuda čiji je rezultat elektrokemijska reakcija na elektrodi [3].

Najjednostavniju elektrodnu reakciju možemo proučavati u sljedeća dva stupnja: difuzija reaktanata do elektrode te prijenos naboja na površini elektrode. Osim ovih stupnjeva mogu se pojaviti i dodatni stupnjevi koji ovise o uvjetima pod kojima se odvija reakcija. Neki od tih stupnjeva su: adsorpcija reaktanata ili produkata na površini elektrode, zatim kemijska reakcija koja slijedi ili prethodi prijenosu naboja te nastajanje nove faze na površini elektrode. Svi ovi stupnjevi utječu na oblik I - E krivulje [3].

Za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom procesi koji se odvijaju na elektrodi, prema brzini prijenosa naboja mogu se podijeliti u tri kategorije. U prvoj kategoriji je prijenos naboja znatno brži od difuzije, pa se na površini elektroda u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža koja se može izraziti pomoću Nernstove jednadžbe za reverzibilni proces[3]:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_o^n}{a_R^m}$$

U ovoj je jednadžbi E° standardni elektrodni potencijal redokssustava, E je elektrodni potencijal redoks sustava, R je opća plinska konstanta, F Faradayeva konstanta, T termodinamička temperatura, z broj elektronakoji se u redoks-sistemu izmjeni te aktiviteti oksidiranog stanja a_o^n sa stehiometrijskim koeficijentom oksidiranog stanja (n) i aktivitet reduciranog oblika a_R^m sa stehiometrijskim koeficijentom reduciranog stanja (m).

Kod reverzibilnog procesa struja je ovisna o prijenosu reaktanata do površine elektrode.

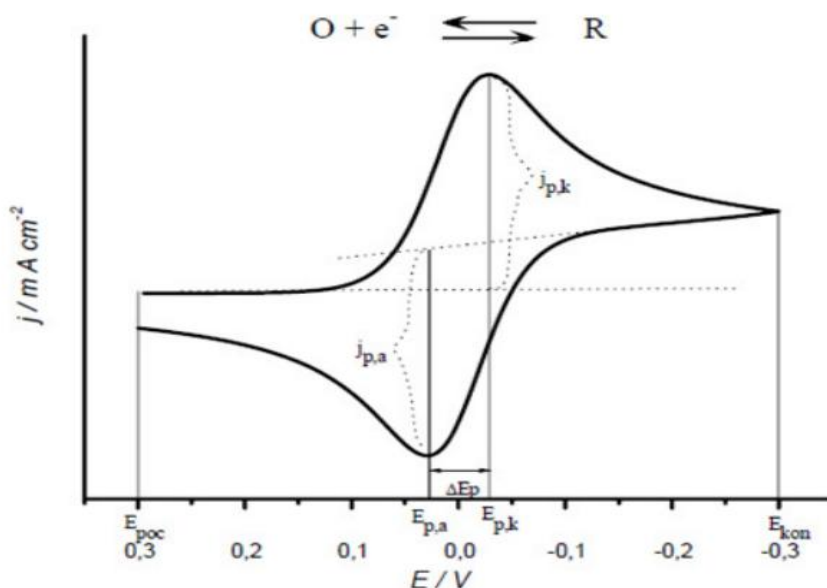
U drugoj kategoriji reakcija prijelaz naboja puno je sporiji u odnosu na proces difuzije. Obzirom da je izmjena naboja spora, proces je ireverzibilan i struja slijedi Butler-Volmerovu kinetičku jednadžbu[3]:

$$j = j_o \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)zF(E-E_r)}{RT} \right)} - e^{\left(\frac{\alpha zF(E-E_r)}{RT} \right)} \right]$$

U ovoj jednadžbi j predstavlja gustoću struje izmjene, a α je prijenosni broj.

U trećoj kategorijikod malih brzina promjene potencijala je proces reverzibilan, prilikom porasta brzine dolazi do odstupanja od reverzibilnog ponašanja. Ovakav proces se naziva kvazireverzibilni proces[3].

Ciklički voltamogram je grafički prikaz odziva cikličke voltametrije (Slika 2.15.). Ovaj grafički prikaz ima dva karakteristična vrha, anodni i katodni. Za reverzibilnu reakciju brzina prijelaza naboja je toliko velika da se koncentracije [O] i [R] pokoravaju Nernstovoj jednadžbi. Kod ovakvih reakcija struja je ovisna o brzini difuzije reaktanata [O] prema površini elektrode te o brzini difuzije produkata [R] od elektrode prema masi otopine. U početku krivulje uočljiv je ravni tok cikličkog voltamograma, razlog tome je polarizacija elektrode ali još nije došlo do elektrodne reakcije. Kod potencijala radne elektrode čiji je potencijal negativniji od potencijala standardne elektrode kroz ćeliju jedino protječe osnovna struja. Prevođenjem potencijala na više (pozitivnije) vrijednosti povećava se brzina reakcije oksidacije pa počinje teći veća struja, a to se na voltamogramu odražava kao ulazni dio krivulje odziva. Povećanje potencijala se događa sve do trenutka kada potencijal elektrode postigne svoju maksimalnu vrijednost. U tom trenutku dolazi do trenutne oksidacije svih čestica koje su procesom difuzije pristigle na površinu elektrode, a struja odziva ima maksimalnu vrijednost. Daljnjim tokom procesa dolazi do pada krivulje voltamograma zbog smanjenja koncentracije reaktanata iz otopine u neposrednoj blizini elektrode uslijed procesa oksidacije. Postiže se konačni potencijal E_{kon} i potencijal se počinje negativizirati. Nakon što je došlo do promjene smjera signala pobude proces oksidacije još uvijek traje zbog potencijala elektrode koji je još uvijek znatno pozitivniji od formalnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste. Nakon toga slijedi redukcijski proces. U ovoj fazi reducira se oksidirani oblik i nastaje katodna struja (struja redukcije). Daljnjom negativizacijom elektrode struja kontinuirano pada jer se iscrpljuje otopina koja se nalazi u neposrednoj blizini elektrode. Struja ovakve ćelije određuje se na način da se oduzmu anodna i katodna struja procesa na radnoj elektrodi. Može se staviti u omjer visina katodnog i anodnog vala cikličkog voltamograma kako bi se dobio jedan od kriterija za nesmetani reverzibilni prijenos naboja. Prilikom određivanja omjera potrebno je zadovoljiti uvjet da su stabilne obje vrste redoks-sustava i moraju biti topljive u korištenom otapalu. Ciklički voltamogram svoju primjenu pronalazi u proučavanju adsorbiranih tvari na površini elektrode te za karakterizaciju višemolekularnih i monomolekularnih slojeva od čega se najčešće primjenjuje kod polimera [3].



Slika 2.15. Ciklički voltamogram reverzibilnih elektrodnih procesa

2.6.2. UV/VIS SPEKTROSKOPIJA

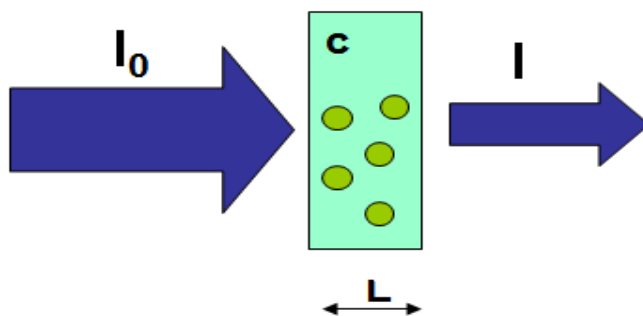
Spektroskopija je eksperimentalna znanstvena disciplina koja izučava emisijske i apsorpcijske elektromagnetne spektre molekula i atoma. Elektromagnetno zračenje je sinusoidalno zračenje koje je karakterizirano amplitudom (a), valnom duljinom (λ), frekvencijom (ν) i brzinom širenja vala (c). Spektroskopskim metodama mjerimo veličinu zračenja u funkciji energije, valne duljine, frekvencije ili količine gibanja. Ova metoda je veoma razvijena. Danas postoje cijeliniz vrsta spektroskopije koje su podijeljene tri osnovne skupine: vibracijska spektroskopija, fotoelektronska spektroskopija te Augerova elektronska spektroskopija. Vibracijska spektroskopija koristi apsorpciju infracrvenog zračenja za dobivanje informacija o lokalnim vezama u molekulama. Danas se sve više nadopunjuje s LEELS metodom („low-energy-electronloss spectroscopy“). Fotoelektronska spektroskopija daje informaciju o elektronskim stanjima u uzorcima. Elektroni se pobuđuju u uzorku pomoću monokromatskog zračenja čije valne duljine mogu biti u intervalu između infracrvenog zračenja i rentgenskog zračenja. Ovom se metodom analiziraju emitirani elektroni. Augerova elektronska spektroskopija je metoda koja se bazira na izbacivanju elektrona iz ljuske ispod valentne vrpce pomoću visokoenergetskog zračenja ili elektrona. Na taj način nastaju slobodna mjesta koja se popunjavaju s elektronima iz višeg energetskog stanja. Spektroskopske metode

imaju široku primjenu upravo zato što daju mogućnost određivanja strukturne formule organskih spojeva te određivanja položaja i vrste veza između atoma [10, 11].

UV/VIS spektroskopija je vrsta spektroskopije koja koristi ultraljubičasti (200-400 nm) i vidljivi dio spektra od (400-800 nm). Najčešće služi za određivanje prijelaznih metala i organskih komponenti u otopini. Koncentracija analizirane tvari određuje se pomoću Lambert-Beerove jednadžbe (Slika 2.16.) [12].

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cb$$

Gdje je apsorbancija A , Intenzitet upadnog svjetla I_0 , intenzitet propuštenog svjetla I , ϵ molarni apsorpcijski koeficijent, c koncentracija, a b duljina puta svjetlosti kroz uzorak.



Slika 2.16. Shematski prikaz prolaska zrake kroz uzorak te povezan s Lambert-Beerovim zakonom

UV/VIS spektrofotometar je instrument koji se koristi za UV/VIS spektroskopiju. Uređaj mjeri promjenu intenziteta svjetlosti koja je prošla kroz uzorak (I) i intenziteta svjetlosti upadnog zračenja (I_0). Spektrofotometar se sastoji od izvora svjetlosti, držača uzorka, monokromatora i detektora. Ovisno o vrsti spektrofotometra mogu imati jedan ili dva snopa svjetlosti. Uzorci mogu biti u krutom, tekućem ili plinovitom obliku, ali se najčešće koriste tekući uzorci. Uzorak koji promatramo UV/VIS spektrofotometrom stavlja se u kivetu koja može biti plastična ili od kvarcnog stakla a standardna širina te kivete je 1 cm [12].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKA LIJE

Sve potrebne otopine su se priredile iz kemikalija navedenih u tablici 3.1. i redestilirane vode (reH_2O).

Tablica 3.1. Popis korištenih kemikalija i proizvođača

Kemikalija	Proizvođač
Grafenov oksid	
H_2SO_4	Lachner
Anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$)	Merck
Metanol, 99.8%	Lachner
Etanol, 96 %	Alkaloid AD Skopje
Aceton	Gram-Mol

3.2. PRIPRAVA GRAFENOVA OKSIDA

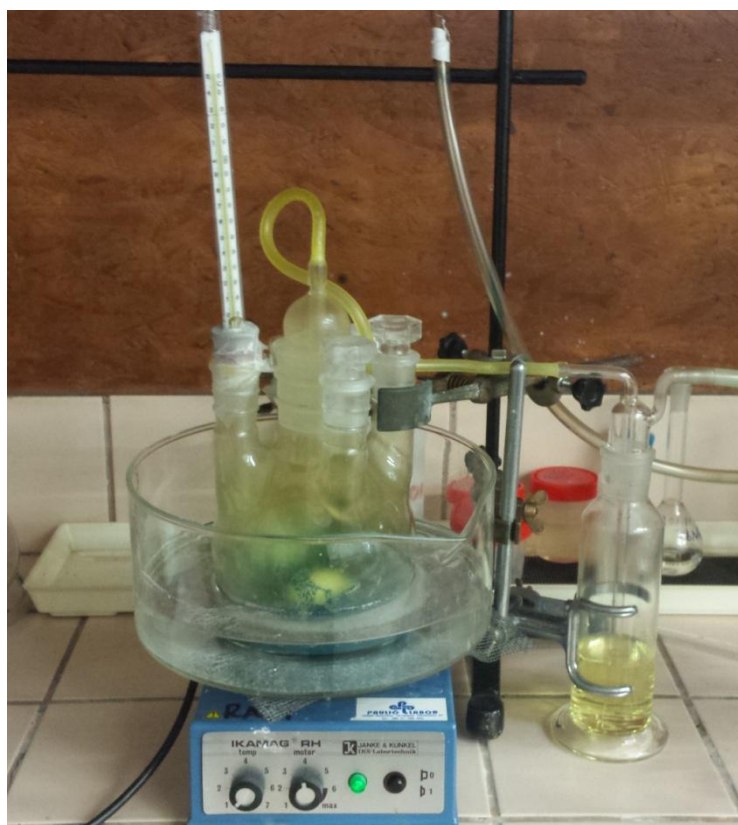
Grafenov oksid pripreman je Staudenmaier metodom u kojoj se kao polazna sirovina koristio prirodni grafit u obliku pahuljica (*flakegraphite*). Oksidacijom polaznog grafita dobije se grafit oksid koji se daljnjim postupkom raslojava ultrazvučnom obradom te se prevodi u grafenov oksid. Za ovaj postupak potrebno je:

- Trogrla tikvica
- Magnetsko miješalo
- Termometar
- Büchnerov lijevak
- Vodena sisaljka
- Filtar papir

U trogrlu tikvicu s okruglim dnom stavi se 45 mL 65 % dušične kiseline (HNO_3) i 87,5 mL 98 % sumporne kiseline (H_2SO_4). Smjesa se ohladi na temperaturu od 0 °C i u nju se doda 5 g grafita. Tijekom ovog dijela postupka smjesa se cijelo vrijeme homogenizira miješanjem. Nakon što je postignuta temperatura od 0 °C u smjesu se dodaje 55 g kalijeva klorata (KClO_3). KClO_3 se dodaje polako tijekom 15 minuta prilikom čega je potrebno paziti da se temperatura ne povisi puno iznad 5°C. Nakon dodavanja i otapanja ukupne količine KClO_3 prestaje se sa hlađenjem, trogrla tikvica se zabrtvi i smjesa se miješa na sobnoj temperaturi idućih 96 sati (Slika 3.1.).

Dobivena viskozna smjesa nakon postupka oksidacije izlije se u 3 L redestilirane vode te se filtrira pomoću Büchnerovog lijevka i vodene sisaljke. Porozna površina lijevka prekrivena je filter papirom. Tijekom ovog postupka smjesa se dodatno ispire 5 %-tnom otopinom klorovodične kiseline (HCl), a poslije toga s redestiliranom vodom dok se ne postigne pH vrijednost 7. Filtracijom kroz porozni lijevak i filtarski kolač prolazi filtrat, a na papiru se zadržava sloj grafitnog oksida koji tvori filtarski kolač koji pomaže prilikom filtracije da smjesa bude što bolje profiltrirana, ali isto tako ako je predebeo sprječava prolazak vode kroz sloj i onemogućuje njeno otjecanje. Filtarski kolač se daljnjim postupkom redispergira u redestiliranoj vodi, a zatim se stavlja u ultrazvučnu kupelj. U kupelji se grafit oksid tijekom 2 sata raslojava na grafenov oksid.

Suspenzija dobivena prethodno navedenim postupkom obrađuje se procesom centrifugiranja. Centrifugira se u centrifugi (Nuve NF 800) tri do četiri puta na 4000 rpm tijekom 15 minuta. Ovim se postupkom odvaja homogena suspenzija monoslojeva grafenova oksida od zaostalog ili aglomeriranog grafit oksida. Nakon ovog postupka odvajanjem disperzije od taloga dobije se dovoljno raslojen grafenova oksida kojega je potrebno dodatno pročistiti od anorganskih nečistoća pomoću dijalize u redestiliranoj vodi. Dijaliza se vrši pomoću mikroporozne (SpectraPor) membrane u vremenskom periodu od 7 dana. Kao kontrola da li je proces dijalize završen pokazatelj je vodljivost vanjske vode u čaši koja mora približno iznositi oko $2,0\mu\text{Scm}^{-1}$ što odgovara vodljivosti redestilirane vode. Grafenov oksid dobiven ovim postupkom je dovoljno čist za daljnju upotrebu u elektrokemijskim ispitivanjima.



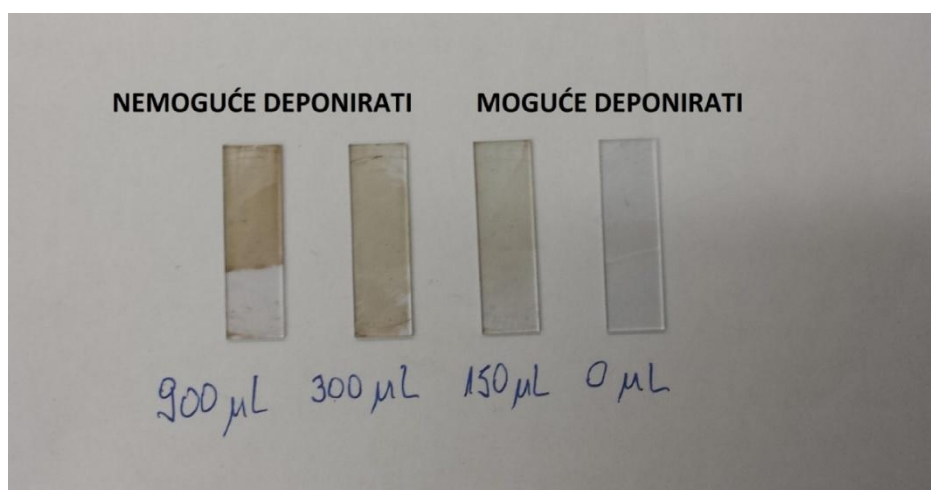
Slika 3.1. Prikaz aparature za kemijsku pripravu grafenova oksida

Na kraju postupka potrebno je odrediti masenu koncentraciju suspenzije grafenova oksida. Gravimetrijskim mjerenjem odredi semasenu koncentraciju uzorka. Prvo se izvaže masa čiste i suhe posudice nakon čega se nanosi 2 – 4 mL grafenova oksida i stavlja se u

sušionik na temperaturu od 40 °C i u vakuumu u vremenu od 48 h. Posudica sa uzorkom se nakon sušenja ponovo važe i na temelju razlike u početnoj i konačnoj masi odredi se masa suhe tvari te masena koncentracija. Dobivena masena koncentracija ovim postupkom iznosila je 8,56 mg/mL. Prije upotrebe, odnosno nanošenja metodom „spincoatinga“ na vodljivo ITO stakalce potrebno ga je razrijediti etanolom (C_2H_5OH) u omjeru $C_2H_5OH : H_2O = 15 : 85$ čime je GO razrijeđen do koncentracije od 0,7 mg/mL.

3.3. PRIPRAVA ELEKTRODA

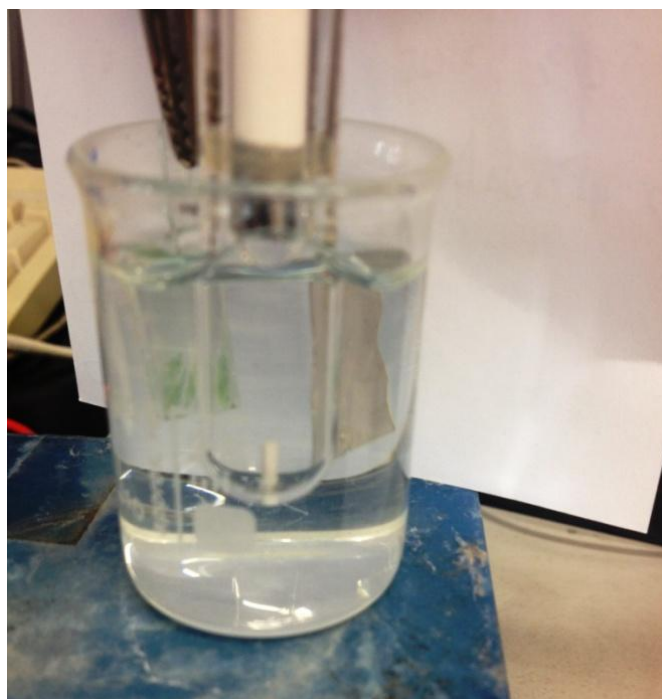
Za ispitivanje potrebno je pripremiti elektrode. Kao elektroda koristi se ITO stakalce, to je stakalce koje je prevučeno indij-kositrovim oksidom kao vodljivim slojem na kojega se nanosi prethodno pripremljeni grafenov oksid. Grafenov oksid se može deponirati različitim postupcima kao što su nakapavanje te sušenje ili postupak depozicije sloja uz rotaciju („*spincoating*“). Prvi se je postupak pokazao nepogodan za ovu primjenu jer je debljina sloja prevelika te dobiveni sloj nije homogen. Drugim postupkom nanese su slojevi različite debljine kako bi odredili koji je sloj najbolji za primjenu. Pomoću rotirajućeg elementa na kojeg je nalijepljeno ITO stakalce i automatske pipete kapne se mala količina uzorka nakon čega se pričekava nekoliko sekundi da se stakalce osuši te se ponovo kapne mala količina i proces se ponavlja dok se ne nanese željeni volumen uzorka. U ovom postupku rotacija stakalca pomaže raspršenju i sušenju nanesenog sloja grafenov oksida. Na tri stakalca je rotacijom nanese 900 μL , 300 μL i 150 μL , a četvrto je ITO stakalce bez sloja grafenova oksida stavljeno za usporedbu kako bi se mogla uočiti promjena u boji u ovisnosti o debljini sloja. Nakon nanošenja sloja pokušali smo deponirati sloj polianilina i zaključili da na prva dva stakalca (900 μL i 300 μL) nije moguća depozicija zbog blokiranja površine ITO stakalca sa slojem nevodljivog GO dok je na preostala dva bila moguća (Slika 3.2.).



Slika 3.2. Različite debljine slojeva na ITO stakalcima

Nakon određivanja najpogodnije debljine sloja na ITO stakalce potrebno je deponirati polianilin elektropolimerizacijom. Postupak se vrši cikličkom voltametrijom. U otopinu 0.1M

anilina u 0.5 M H_2SO_4 uronjene su elektrode. Kao radna elektroda postavi se ITO stakalce sa slojem grafenova oksida, protuelektroda je platinska elektroda površine 1 cm^2 , a kao referentna elektroda koristi se zasićena kalomel elektroda (ZKE) čiji potencijal prema standardnoj vodikovoj elektrodi (SVE ili SHE) iznosi + 244mV. Tro-elektrodni sustav (Slika 3.3.) je spojen na potencijostat (Princeton Applied Research model 263A) kojim se upravlja preko osobnog računalai programa za cikličku voltametriju.



Slika 3.3. Troelektrodni sustav korišten prilikom cikličke voltametrije

3.4. ISPITIVANJE PRIPREMLJENIH ELEKTRODA

Ispitivanje se vrši pomoću potenciostata i UV/VIS spektrofotometra. Potenciostatom se namješta potencijal u rasponu od -200 mV do 800 mV u odnosu na Ag/AgCl referentnu elektrodu u koracima od po 100 mV od niže vrijednosti prema višoj te se paralelno snima UV/VIS spektar za svaku vrijednost potencijala i uspoređuje sa prethodnom. Također se spaja troelektrodni sustav sa radnom elektrodom koja je pripremljena prethodnim postupcima, platinskom protuelektrodom te referentnom zasićenom kalomel elektrodom. Kao elektrolit koristi se 0.5 M sumporna kiselina. Tro-elektrodni sustav je postavljen u kiveti za UV/VIS spektroskopiju kako bi bilo omogućeno snimanje spektra polarizacijom elektrode pri različitim potencijalima.



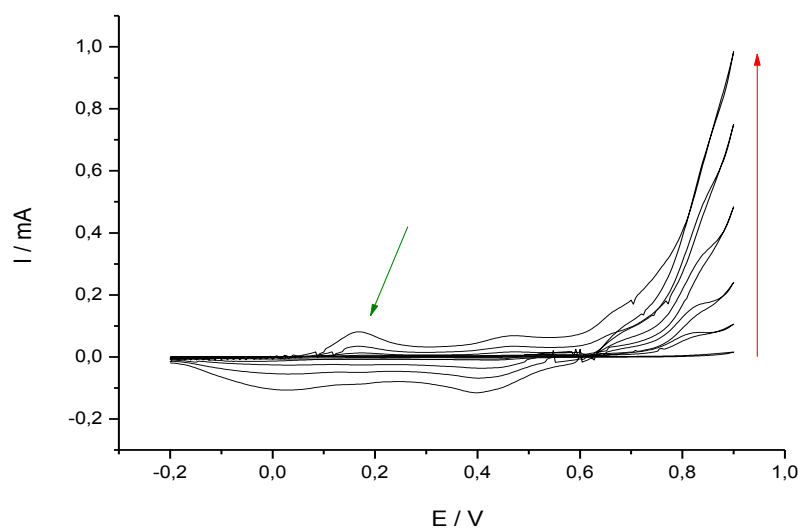
Slika 3.4. Aparatura za UV/VIS spektroskopiju sa potenciostatom

Na slici 3.4. je prikazana aparatura za ispitivanje pripremljenih elektroda. Lijevo prikazani uređaj je dio UV/VIS spektrofotometra koji u sebi sadrži lampus monokromatskom svijetlosti koja nam omogućuje analizu uzorka ovom metodom. Zraka prolazi kroz kivetu spektrofotometra do troelektrodnog sustava, odnosno kroz radnu elektrodu s elektroaktivnim slojem (na slici desni dio aparature). Računalo kojim je povezan sustav bilježi odnos upadnog i prolaznog zračenja te programski preračunava i obrađuje podatke i kao rezultat daje spektre absorbancije u ovisnosti o valnoj duljini odnosno spektre absorbancije u ovisnosti o potencijalu polarizacije elektrode. Na sredini slike 3.4. je smješten potenciostat i uređaj pomoću kojega smo namještali željeni potencijal.

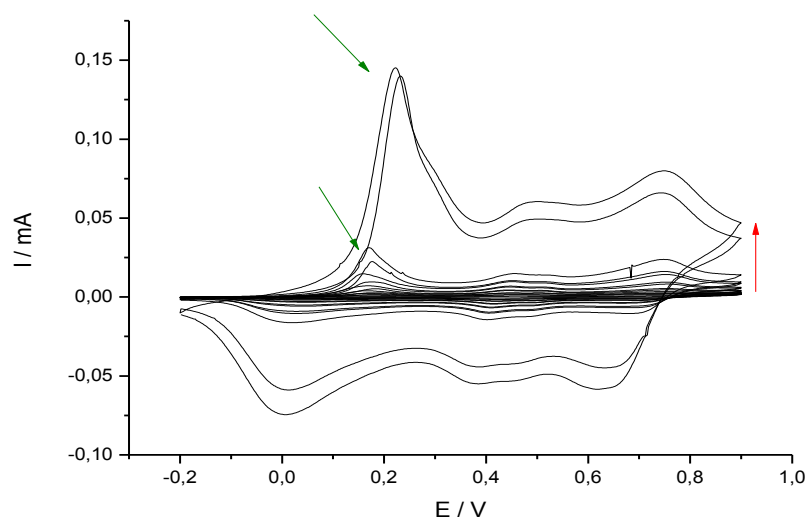
4. REZULTATI

Kao podloga za depoziciju sloja polianilina cikličkom voltametrijom koristila se ITO elektroda i ITO elektroda s nanesenim tankim slojem grafenovog oksida (150 μL). Kao elektrolit kod depozicije koristila se otopina 0.1M anilina u 0.5M H_2SO_4 .

Slike 4.1. i 4.2. predstavljaju cikličke voltamograme prilikom depozicije sloja na ITO/GO elektrodu tijekom 40 ciklusa i ITO elektrodu tijekom 8 ciklusa pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s. U oba slučaja vidljivi su strujni vrhovi karakteristični za redoks reakcije polianilina koji rastu sa svakim sljedećim ciklusom promjene potencijala. Depozicija polianilina se provodila u oba slučaja sve dok strujni vrhovi oko 0,15 V (označen zelenim strelicama slici 4.1. i slici 4.2), koji predstavlja prijelaz leukoemeraldin/emeraldin nije postigao visinu od 0,15 mA.



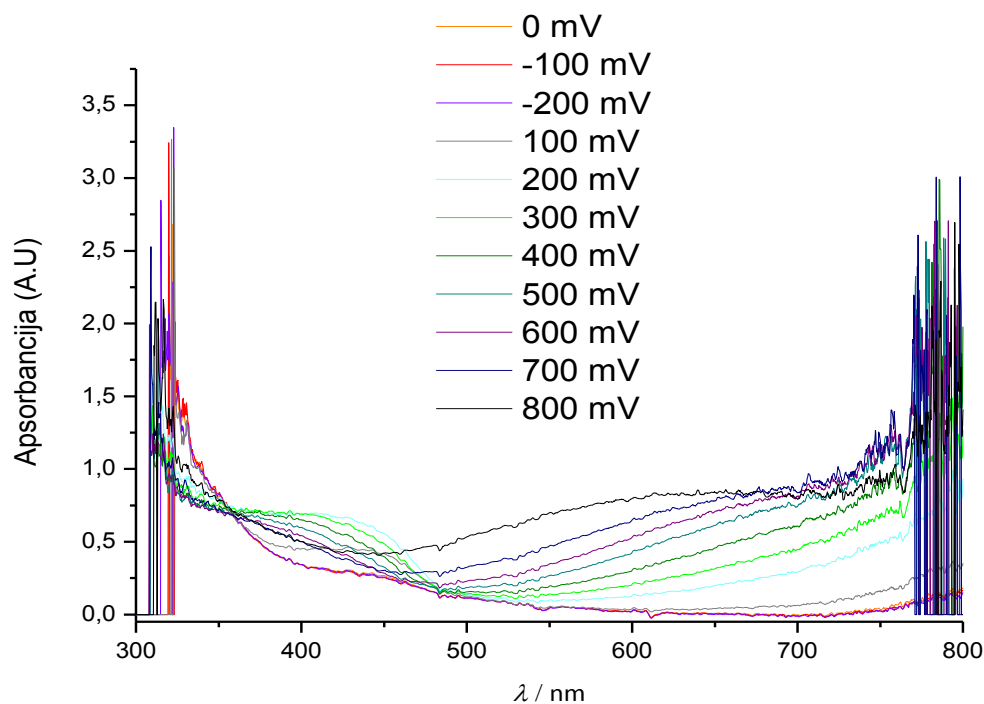
Slika 4.1. Ciklički voltamogram rasta sloja polianilina (PANI) na ITO stakalcu tijekom 9 ciklusa



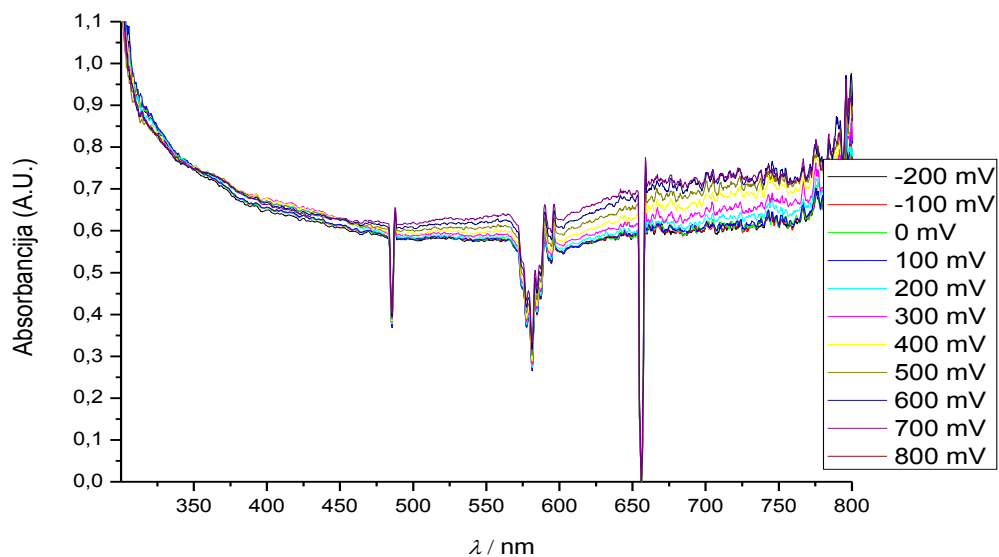
Slika 4.2. Ciklički voltamogram rasta sloja polianilina (PANI) na ITO/GO elektrodi tijekom 40 ciklusa

Slika 4.3 predstavlja UV/VIS spektre za PANI (bez grafenova oksida) na ITO stakalcu za različite vrijednosti potencijala koje se kreću od -0,2 V do 0,8 V.

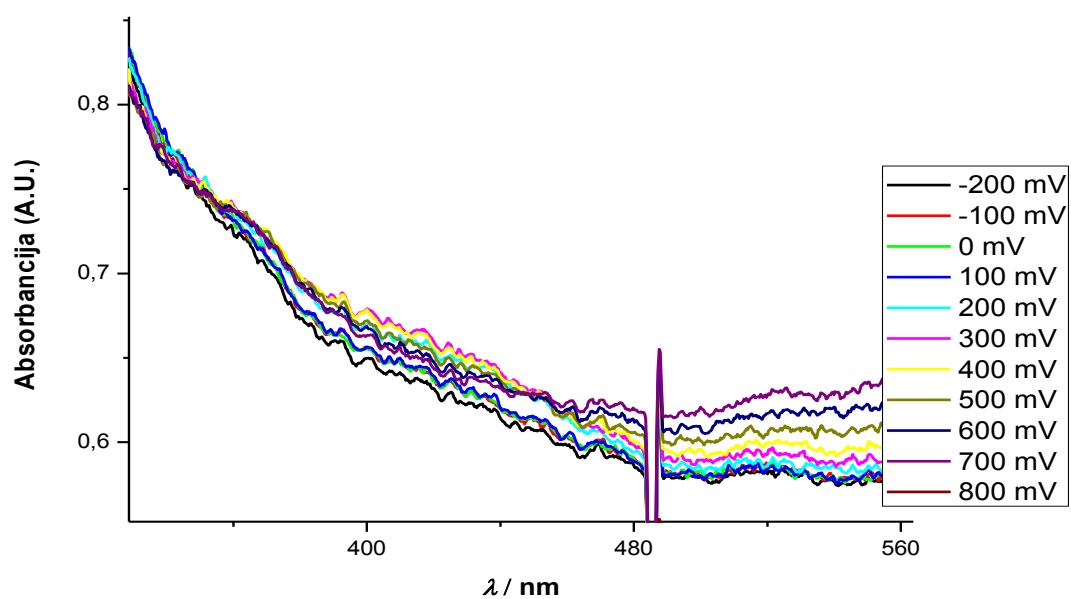
Na slici 4.4. prikazani su UV/VIS spektri za GO elektrodu modificiranu polianilinomna ITO pri različitim potencijalima u istom području potencijala kao i u prethodnom dijelu dok je na slici 4.5. prikazan uži dio spektra radi lakše interpretacije.



Slika 4.3. UV/VIS spektroskopija PANI sloja na ITO elektrodi prilikom polarizacije elektrode između -0,2 V do 0,8 V prema Ag/AgCl referentnoj elektrodi



Slika 4.4. UV/VIS spektroskopija uzorka PANI/GO na ITO elektrodi prilikom polarizacije elektrode između -0,2 V do 0,8 V prema Ag/AgCl referentnoj elektrodi



Slika 4.5. UV/VIS spektroskopija uzorka PANI/GO na ITO elektrodi prilikom polarizacije elektrode između -0,2 V do 0,8 V prema Ag/AgCl referentnoj elektrodi

5. RASPRAVA

Grafen je materijal koji izaziva veliku pažnju upravo zbog svojih svojstava. Kao pogodna svojstva valja istaknuti električnu vodljivost, vlačnu čvrstoću, malu specifičnu težinu, elastična te optička svojstva. Svojstva grafena je moguće promijeniti na dva način modifikacijom grafena nekim spojem ili pripravom kompozitnog materijal kao što je u ovom radu opisana priprava grafenov oksid/polianilin kompozita depozicijom anilina na slojevima grafenova oksida. Polianilin ima široku primjenu. Jedna od najznačajnijih njegovih primjena je kao vodljivi polimerni materijal za sekundarne članke kakvu se primjenjuju u Li/vodljivim polimerinim galvanskim člancima. Ovaj je materijal pogodan za galvanske članke zbog dobre redoks reverzibilnosti, stabilnosti na zraku i u vodenim otopinama, niske cijene te male specifične težine. Prilikom reakcija oksidacije polianilin se ne otapa niti ne dolazi do njegove pasivacije, dok kod reakcija redukcije nema nastanka površinskih produkata na elektrodi [13].

Temeljna ideja ovog rada je bila kemijska funkcionalizacija grafenova oksida anilinom te naknadna oksidacija vezanog anilina što bi rezultiralo nastankom polianilina ili različitim oligomernim strukturama na površini elektrode. Budući da je poznato da polianilin posjeduje dobra elektrokromatska svojstva cilj ovog rada je bio testirati elektrokromatska svojstva tako priređenih elektroda.

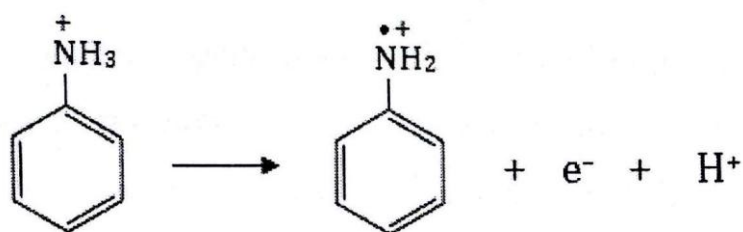
Elektrode u ovom radu su se pripremale nanošenjem tankog sloja grafenovog oksida na staklenu elektrodu prevučenu indij-kositrovim oksidom (ITO staklo) metodom „spincoating“. Međutim, modifikacija GO kemijskom reakcijom anilina i kisikovih funkcionalnih skupina nije dala zadovoljavajuće rezultate najvjerojatnije zbog toga što nije došlo do funkcionalizacije kisikovih skupina.

Stoga se da bi se ispitala elektrokromatska svojstva priredio kompozitni materijal elektrodepozicijom polianilinana ITO/GO elektrodu metodom cikličke voltametrije iz otopine koja sadrži 0,5 M H_2SO_4 i 0,1 M anilin. Priređene elektrode su se ispitivale UV/VIS spektroskopijom pri različitim potencijalima u rasponu od -200 mV do 800 mV u odnosu na Ag/AgCl referentnu elektrodu u elektrolitu otopine 0,5 M sumporne kiseline.

U svrhu usporedbe ITO/GO/PANI elektrode s elektrodom bez GO (ITO/PANI) oksidacija anilina je u oba slučaja provedena do nastanka približno iste količine tj. mase deponiranog polianilina.

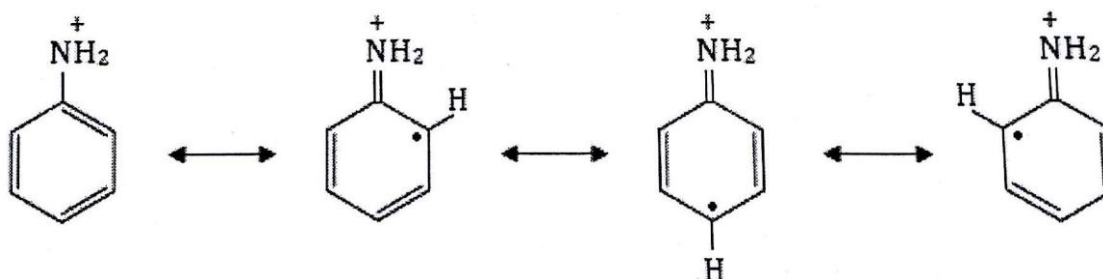
Prilikom cikličke voltametrije za rast polianilina na ITO stakalcu potrebno je devet ciklusa, dok je za rast polianilina na ITO stakalcu na kojem se nalazi sloj grafenova oksida bilo potrebno četrdeset ciklusa za postizanje jednake visine strujnog vrha koji odgovara prijelazu leukoemeraldin/emeraldin (strujni vrh A na slici 5.4) od 0.15 V. Za elektropolimerizaciju anilina na elektrodi potreban je različit broj ciklusa zbog različite vodljivosti ITO-a i grafenova oksida. Grafenov oksid je slabije vodljiv od ITO sloja pa je za elektropolimerizaciju jednako debelog sloja anilina potrebno više ciklusa nego što je to slučaj kod ITO stakla. Također postoji mogućnost da se oksidacija anilina odvija preferirano na ITO podlozi koja je u slučaju nanesenog GO blokirana te je nastanak polianilina otežan.

Na slici 4.1. prikazan je ciklički voltamogram za proces rasta sloja polianilina na ITO stakalcu. Primjećuje se nagli porast struje na potencijalima višim od 0,8 V (označeno crvenom strelicom na slici 4.1.) što je posljedica oksidacije anilina prema mehanizmu:



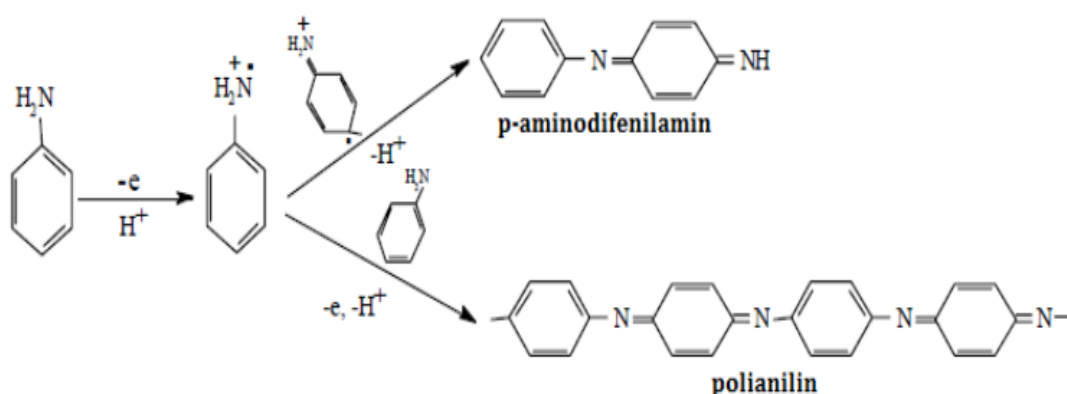
Slika 5.1. Mehanizam 1-elektronske oksidacije anilina

Oksidacijom anilina nastaje radikal kation koji ima četiri rezonantne strukture, a prikazane su na slici 5.2.



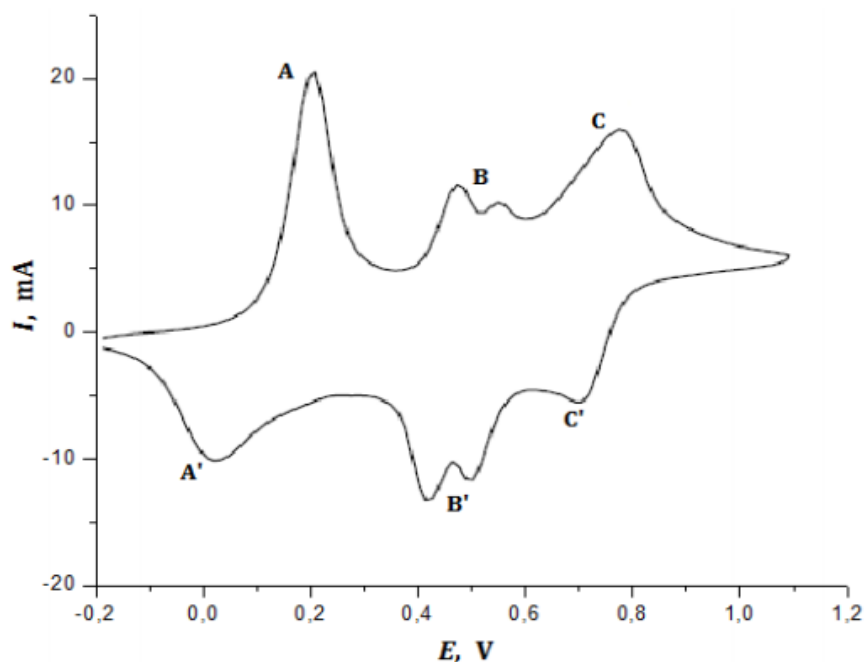
Slika 5.2. Rezonantna struktura radikal kationa

Nastali radikal kationi brzom kemijskom reakcijom daju dimere kao konačne produkte ili reakcija ide odmah u visokomolekularni polianilin:



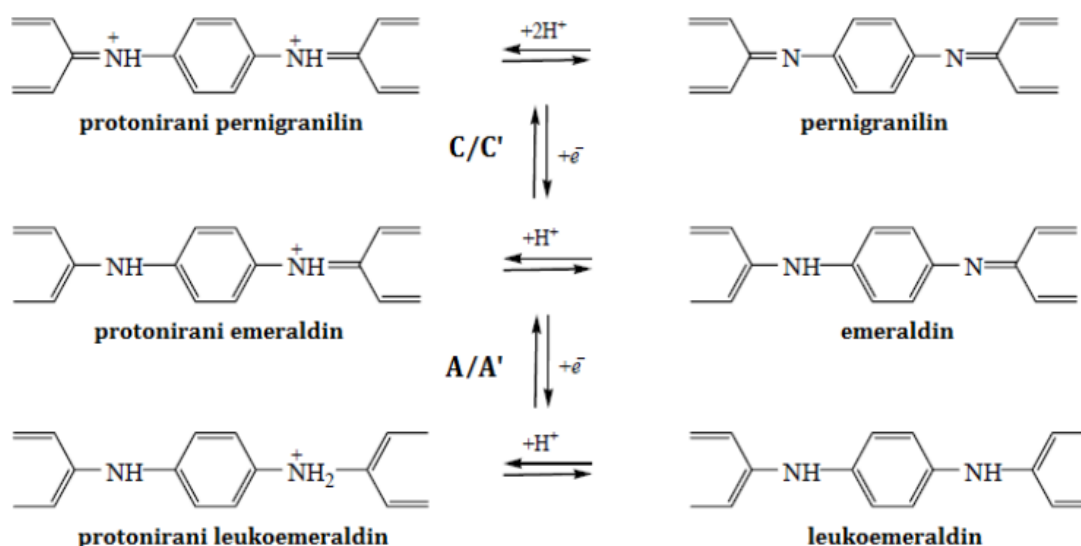
Slika 5.3. Prikaz dva smjera mehanizma nakon oksidacije anilina

Ovi produkti su podložni oksidaciji i redukciji na nižim potencijalima od potencijala oksidacije anilina i vide se kao tri para strujnih vrhova (Slika 5.4.). Par strujnih vrhova označen kao A/A' (leukoemeraldin/emeraldin) pojavljuje se u rasponu od 0 V do 0,2 V dok se strujni par C/C' (emeraldin/permigranilin) pojavljuje u području od 0,7 V do 0,8 V. Ova dva para strujnih vrhova karakteristična su za polianilin i intenzivniji su od strujnog para B/B' koji odgovara oksidaciji i redukciji dimera. Prilikom provođenja cikličke voltametrije svakim novim ciklusom na voltamogramu je vidljivo povećanje tih strujnih vrhova što se pripisuje povećanju sloja polianilina na radnoj elektrodi.



Slika 5.4. Ciklički voltamogram polianilina sa označenim karakterističnim strujnim vrhovima

Na grafičkom prikazu rasta sloja polianilina na ITO stakalcu sa slojem grafenova oksida, prikazanom na slici 4.2. vidimo da su struje registrirane kod visokih anodnih potencijala dosta manje nego one registrirane na čistom ITO stakalcu. To je posljedica otežane oksidacije anilina na ITO podlozi, a kao rezultat je manja količina nastalog polianilina što se vidi iz sporijeg rasta visina strujnih vrhova na sljedećim ciklusima promjene potencijala. Slično kao i kod depozicije polianilina na ITO stakalcu jasno se raspoznaju tri karakteristična para strujnih vrhova. Prvi par strujnih vrhova predstavlja prijelaz između leukoemeraldinskog u emeraldinski oblik polianilina. Drugi par strujnih vrhova predstavlja dimere te neke ostale spojeve koji se mogu pojaviti kao nus-produkti. Treći par strujnih vrhova pripisuje se prijelazu iz emeraldinskog u pernigranilinski oblik. Kao što je već spomenuto emeraldinski oblik je najstabilniji oblik polianilina sa srednjim stupnjem oksidacije. Svaki drugi N-atom je oksidiran te ga je moguće i oksidirati i reducirati. Oksidacijom emeraldina nastaje potpuno oksidirani oblik pernigranilin, dok redukcijom emeraldina nastaje neoksidirani oblik leukoemeraldin (Slika 5.5.).



Slika 5.5. Mehanizam reakcije oksidacije i redukcije između različito protoniranih oblika polianilina

Slika 4.3. predstavlja UV/VIS spektar polianilina na ITO stakalcu prilikom polarizacije elektrode između -0.2 V i 0.8 V u odnosu na referentnu elektrodu Ag/AgCl . Pri negativnim potencijalima kad se polianilin nalazi u leukoemeraldidinskom stanju apsorpcija se javlja samo u plavom dijelu spektra dok je u pri višim valnim duljinama zanemarivo malena. Tada je na elektrodi oku vidljiv žuti sloj karakterističan za oblik leukoemeraldina. Povećanjem potencijala raste apsorpcija u cijelom području vidljivog spektra, a dodatno dolazi do izražaja apsorpcija pri višim valnim duljinama u području žute i crvene boje (600 i 700 nm). U ovom se području očekuje vidljiva zelena boja koja je karakteristična za emeraldinski oblik polianilina. Pri 400 nm se povećava apsorpcija povećanjem potencijala od vrijednosti potencijala od 0.2 V nakon čega apsorpcija ponovo opada od potencijala od 0.8 V .

Na slici 4.4. prikazan je UV/VIS spektar za uzorak polianilina deponiranog na grafenov oksid na ITO stakalcu. UV/VIS spektar je također sniman pri različitim potencijalima u rasponu od -0.2 V do 0.8 V . Na slici 4.5. je prikazan isti taj spektar samo je izdvojeno područje od 300 nm do 560 nm radi lakšeg promatranja promjena. Slično kao i kod polianilina povećanjem potencijala povećava se apsorpcija praktički u cijelom vidljivom dijelu spektra, tako je najmanja apsorpcija pri -0.2 V a najveća pri 0.8 V . Promjena u apsorpciji je najviše izražena pri 560 nm dok je pri nižim valnim duljinama sve manja razlika. Ova valna duljina odgovara području zelene boje. Uspoređujući spektre za sustav bez

grafenova oksida (Slika 4.3.) i sustav s grafenovim oksidom (Slika 4.5.) može se uočiti da grafenov oksid apsorbira dobar dio bijele svjetlosti, tj. kod svih valnih duljina.

Na temelju ovih rezultata možemo zaključiti da GO/PANI ne daje dobre rezultate, dok čisti polianilin daje jako dobre rezultate i ima široku primjenu.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana su elektrokromatska svojstva grafenovog oksida/polianilina kompozitnih materijala. Na temelju eksperimenta možemo zaključiti:

- modifikacija grafenovog oksida kemijskom reakcijom anilina i kisikovih funkcionalnih skupina nije dala zadovoljavajuće rezultate najvjerojatnije zbog toga što nije došlo do funkcionalizacije kisikovih skupina,
- kako bi se približno ista količina polianilina deponirala na obje elektrode, prilikom cikličke voltametrije, potrebno je postići istu visinu strujnog vrha prijelaza leukoemeraldin/emeraldin(0.15 A) u oba slučaja. U slučaju kada imamo elektrodu ITO/GO/PANI potrebno je 40 ciklusa, dok je za elektrodu ITO/PANI (bez GO) potrebno samo 9 ciklusa. Iz ovoga možemo zaključiti da je ITO bolji vodič od grafenovog oksida,
- iz UV/VIS spektra polianilina na ITO stakalcu uočljivo je da pri negativnim potencijalima postoji apsorpcija u plavom dijelu spektra dok je pri višim valnim duljinama zanemariva. Povećanjem potencijala povećava se apsorpcija u cijelom vidljivom dijelu spektra ,
- za UV/VIS spektar PANI na GO/ITO valja izdvojiti da se povećanjem potencijala povećava apsorpcija u cijelom vidljivom dijelu spektra tako je najmanja apsorpcija pri -0.2 V, a najveći pri 0.8 V. Promjena je najizraženija na 560 nm dok je pri nižim valnim duljinama razlika nije toliko uočljiva,
- usporedbom sustava PANI/ITO i PANI/GO/ITO možemo zaključiti da grafenov oksid apsorbira dobar dio vidljivog dijela spektra, odnosno apsorbira kod svih valnih duljina. GO/PANI/ITO ne daje dobre rezultate, a čisti PANI/ITO daje jako dobre rezultate i ima široku primjenu.

7. POPIS SIMBOLA

A – apsorbancija

b – duljina puta svjetlosti kroz uzorak, cm

c – koncentracija, mol/dm³, M

E° – standardni elektrodni potencijal redokssustava, V

E – elektrodni potencijal redoks sustava, V

E_r – ravnotežni elektrodni potencijal redoks sustava, V

F – Faradayeva konstanta

I_0 – intenzitet upadnog svjetla

I – intenzitet propuštenog svjetla

j – gustoća struje, mA/cm²

j_o – gustoću struje izmjene, mA/cm²

R – je opća plinska konstanta, J/molK

T – termodinamička temperatura, K

z – broj elektronakoji se u redoks-sistemu izmjeni

α – prijenosni broj

ε – molarni apsorpcijski koeficijent, L mol⁻¹ cm⁻¹

a_o^n – aktiviteti oksidiranog stanja sa stehiometrijskim koeficijentom oksidiranog stanja (n)

a_R^m – aktivitet reduciranog oblika sa stehiometrijskim koeficijentom reduciranog stanja (m)

8. LITERATURA

1. Filipović I., Lipanović S., Opća i anorganska kemija, 8 (1991) 816-282
2. Brownson, D. A. And Banks C. E., The Handbook of Graphene Electrochemistry, Springer-Verlag London Ltd., 14 (2014) 1-20
3. Spajić, I. Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2015)
4. Dreyer, D. R., Sungjin Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, Chem. Soc. Rev., 39 (2010) 228-240
5. Ašperger, D., Predavanje iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjersva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2016)
6. Mandić, Z., Predavanje iz kolegija Elektrokemija, Fakultet kemijskog inženjersva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2014)
7. Burmas, B., Gregorić, M., Šarić, M., Priprava visoko vodljivog polianilina za primjenu u savitljivim superkondenzatorima, Fakultet kemijskog inženjersva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2013)
8. Kraljić Roković, M., Materijal za vježbe iz kolegija Vodljivi polimeri – sintetski polimeri, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2015)
9. Kraljić Roković, M., Predavanja iz kolegija Vodljivi polimeri – sintetski polimeri, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2015)
10. Crnov, I. Gužvinec, A., Horvat, D., Vuger, N., Spektroskopija – vibrirajući atomi (FTIR, Raman), Fakultet elektrotehnike i računarstva, Sveučilište u Zagrebu (2015)

11. Hrnjak-Murgić, Z., Predavanja iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet kemijskog inženjersva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2016)
12. Strmić Palinkaš, S., Predavanje Spektroskopske metode, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu (2006)

9. ŽIVOTOPIS

Anamarija Turković, rođena 4. kolovoza 1993. godine u Ogulinu. Nakon završene Prve osnovne škole u Ogulinu, pohađa Opću gimnaziju Bernardina Frankopana u Ogulinu, smjer opća gimnazija, gdje je maturirala 2012. godine. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Tokom treće godine studija odrađuje praksu u trajanju od mjesec dana u Vodovodu i kanalizaciji u Ogulinu na Uređaju za pročišćavanje otpadnih voda.